

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE

46

1977

JSSN 0 340 - 4 153

INHALT

- 1 Seekamp, G., 1976:
Umsatz von Schwermetallen in Wald Ökosystemen
Seiten 1 - 129
- 2 Shrivastava, M.B. u. B. Ulrich, 1977:
Characterization of Forest Sites
Seiten 131 - 152
- 3 Ulrich, B. u. M.B. Shrivastava, 1977:
Parameterization of site factors
Seiten 153 - 166
- 4 Shrivastava, M.B. u. B. Ulrich, 1977:
Delineation of Chir-Pine Areas in Western Himalaya
for Raising Economic Plantations
Seiten 167 - 191

Seekamp, G.:

**Umsatz von Schwermetallen in
Wald-Ökosystemen**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 46, 1 - 129
(1977)**

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1. Umweltbedeutung der Schwermetalle	1
1.2. Problem- und Aufgabenstellung	2
2. Untersuchungsmethoden	5
2.1. Die Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS)	5
2.1.1. Die flammenlose AAS	6
2.1.2. Meßprogramme der untersuchten Schwermetalle	8
2.1.3. Nachweismöglichkeiten der untersuchten Schwermetalle	10
2.2. Schwermetall-Analyse von Wasserproben	15
2.3. Schwermetall-Analyse von Bodenproben	19
2.4. Schwermetall-Analyse von Vegetationsproben	22
2.4.1. Aufschlußmöglichkeiten	22
2.4.2. Angewandte Aufschlußverfahren	25
3. Schwermetall-Flüsse in Waldökosystemen des Sollings	32
3.1. Versuchsanlage Solling	32
3.1.1. Erfassung der Wasserflüsse	33
3.1.2. Erfassung des Streufalls	37
3.2. Statistische Auswertungsmethoden	37
3.3. Schwermetalle in den Niederschlägen	38
3.3.1. Freilandniederschläge	38
3.3.2. Niederschläge des Buchenbestandes	46
3.3.3. Niederschläge des Fichtenbestandes	51
3.4. Schwermetalle im Streufall	56
3.4.1. Streufall des Buchenbestandes	56
3.4.2. Streufall des Fichtenbestandes	58
3.5. Schwermetalle in Sickerwässern	60
3.5.1. Sickerwasser des Buchenbestandes	60
3.5.2. Sickerwasser des Fichtenbestandes	65
3.6. Input/Output-Bilanz der Schwermetalle	69

4. Schwermetall-Bindungsformen in einigen Waldböden	77
4.1. Erfassung der leichtlöslichen Bindungsformen der Schwermetalle	78
4.2. Anorganische und organische Komplexbildung der Schwermetalle in Böden	83
5. Schwermetall-Inventur eines Buchenbestandes	86
6. Schwermetall-Belastung bei Abwasserverrieselung im Abwasserverband Wolfsburg	90
6.1. Versuchsanlage Jembke	90
6.2. Schwermetalle im Abwasser	91
6.3. Schwermetalle in abwasser-berieselten Böden	95
7. Zusammenfassung	98
8. Literaturverzeichnis	100
9. Tabellenanhang	110

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Forstlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen im Rahmen eines Forschungsstipendiums von Herrn Prof. Dr. H.W. Fassbender.

Für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und für Anregungen und Unterstützung dieser Arbeit sowie meiner weiteren fachlichen Ausbildung möchte ich dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. B. Ulrich, danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.W. Fassbender für die Überlassung des Themas, für das stete Interesse an meiner Arbeit und für seine Bereitschaft, mich mit Rat und Hilfe zu unterstützen.

Ich danke allen Institutsmitarbeitern, die mir geholfen haben, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Förderung.

Nicht zuletzt bin ich meiner Frau für Unterstützung und Verständnis während kritischer Phasen der Arbeit dankbar.

1. Einführung

1.1. Umweltbedeutung der Schwermetalle

Einige Schwermetalle wie Eisen, Mangan, Kupfer und Zink sind zur Regelung lebensnotwendiger Mechanismen bei Mensch, Tier und Pflanze unentbehrlich. Von den anderen Schwermetallen ist meistens nicht bekannt, ob sie für Lebensprozesse erforderlich sind, sie können allerdings schon in kleinsten Konzentrationen schädigende Wirkungen hervorrufen. In höheren Konzentrationen beeinträchtigen alle Schwermetalle Stoffwechsel und Wachstum von Organismen. Die Beeinträchtigung ist artenspezifisch und von Umweltbedingungen nicht unabhängig. Der wichtigste Mechanismus toxischer Wirkungen ist die Vergiftung des Enzymsystems (HABERER und NORMANN 1971).

Die vermehrte Verwendung von Schwermetallen, für Cadmium und Blei stieg die Weltproduktion von 1946 bis 1972 jährlich um 5,3 und 4,8 % (TEWORTE 1974), läßt einen wachsenden Anfall dieser Elemente als Abfallstoffe aus Energiegewinnung, Industrieproduktion und Verkehr erwarten, worauf bedauerliche, spektakuläre Unfälle (Itai-Itai-Krankheit 1970 in Japan, Rindersterben 1972 in Nordenham) besonders hinweisen. Im Rahmen des in den letzten Jahren stark gewachsenen "Umweltbewußtseins" ist vor allem in den Industrieländern das Interesse an den Schwermetallen sowohl in der Öffentlichkeit wie bei den Gesetzgebern und in der Wissenschaft (allg. Arbeiten u.a. von LAGERWERFF 1972, LISK 1972, PAGE und BINGHAM 1973, FÖRSTNER und MÜLLER 1974, BETHEA und BETHEA 1975) stark angestiegen.

1.2. Problem- und Aufgabenstellung

Informationen über die Immissionen umweltgefährdender Schwermetalle sind auf die Umgebung der Emissionsquellen konzentriert, insbesondere auf die Umgebung von Industrieanlagen (VETTER und MÄHLHOP 1971, BURKITT et al. 1972, LITTLE und MARTIN 1972, CRECELIUS et al. 1974, DE KONING 1974, ROBERTS et al. 1974), von Großstädten und Ballungszentren (VAN LOON et al. 1973, GEORGII et al. 1974, HARTKAMP 1974, SCHOLL 1974) und von Hauptverkehrswegen (KLOKE und RIEBARTSCH 1964, KELLER 1970, LAGERWERFF und SPECHT 1970, PAGE und GANJE 1970, HOPKINSON et al. 1972, LERCHE und BRECKLE 1974). Erhöhte Schwermetallbelastungen bleiben im allgemeinen auf die Nähe dieser Emittenten beschränkt.

Eine allgemeine Umweltkontamination durch diese Elemente findet allerdings über den Ferntransport als Feinstäube und Aerosole statt. Teilchen unter 1 mm Durchmesser dienen dabei als Kondensationskerne und werden nach Auflösungsreaktionen der in metallischer und oxidischer Form vorliegenden Schwermetalle ausgerechnet und gelangen letztthin auf den Boden. Diese allgemeine Belastung aus dem Niederschlagswasser steht am Anfang der Schwermetall-Anreicherungskette Boden - Pflanze - Tier - Mensch, deren Auswirkungen auf die Biosphäre, einschließlich des Menschen (SCHLIPKÖTER und POTT 1974, PISCATOR 1974), noch teilweise unbekannt sind.

Die in den Boden gelangenden Schwermetalle können im Boden verschiedene Reaktionen eingehen und festgehalten werden, womit dem Boden eine Filterfunktion (ULRICH 1972) zukommt, oder mit dem Sickerwasser in das Grundwasser abgegeben werden. Die Filterung kann vor allem durch Adsorption an Tonminerale und durch Bildung von schwerlöslichen organischen und mineralischen Komplexen erreicht werden, weniger durch Okklusion in Konkretionen und durch okta- und tetraedischen

Einbau in Tonmineralen (LINDSAY 1972, ELLIS und KNEZEK 1972, NORVELL 1972). Die Bodenlösung hat dabei eine entscheidende Funktion, da alle Reaktions- und Transportmechanismen über diese Phase führen. Beziehungen zwischen den Ionenkonzentrationen bzw. Aktivitäten eines Spurenstoffes in Lösung und seiner Menge an der Oberfläche und in der Festphase lassen sich in Quantitäts/Intensitäts-(Q/I)-Beziehungen angeben.

Die Bodenfilterwirkung kann durch Ermittlung des Schwermetallinputs mit dem Niederschlagswasser - und in Waldbeständen zusätzlich mit dem Streufall - und des Austrages mit dem Versickerungswasser erfaßt werden.

Neben dem erwähnten Schwermetallinput durch Niederschlagswasser kann in Waldbeständen außerdem die trockene Deposition der Feinstäube und die Adsorption der Aerosole an die relativ großen Blatt- und Rindenoberflächen stattfinden. Lösliche Schwermetalle werden dann im Niederschlagswasser aufgenommen und gelangen mit dem Bestandesniederschlag ebenso auf den Boden wie unlösliche Ablagerungen schließlich mit dem Streufall. Durch diese Prozesse trägt der Wald zur Luftreinigung bei und leistet mit dieser Luftfilterung und mit der geschilderten Filterwirkung des Bodens eine seiner Schutzfunktionen (HASEL 1971).

Eine vollständige Beschreibung der Schwermetalle in Wald-Ökosystemen erfaßt alle Schwermetallflüsse, die von außen in das System hinein bzw. aus ihm heraus, sowie alle zwischen den einzelnen Kompartimenten im System. Diese dynamische Betrachtungsweise läßt in Input-Output-Modellen (ULRICH 1975) beispielsweise die erwähnten Filterwirkungen erkennen. Außerdem werden für eine vollständige Beschreibung die Schwermetallgehalte aller System-Kompartimente erfaßt, womit ökologisch-mathematische Modelle aufgestellt werden können.

Für die geschilderte Betrachtungsweise der Schwermetalle in Ökosystemen werden in dieser Arbeit die folgenden Aufgabenstellungen behandelt:

- Erstellung einer Flüssebilanz für die Schwermetalle Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Nickel und Blei in ausgewählten Standorten eines 125-jährigen Buchen- (B 1) und eines 90-jährigen Fichtenbestandes (F 1) durch
 - a) Ermittlung des atmosphärischen Schwermetall-Inputs auf eine Freifläche (Freilandniederschlag)
 - b) Ermittlung des atmosphärischen Schwermetall-Inputs in die Waldbestände (Bestandesniederschlag)
 - c) Ermittlung des Schwermetall-Bodeninputs (Bestandesniederschlag und Streufall)
 - d) Ermittlung des Schwermetall-Bodenoutputs (Sickerwasser)
- Erstellung einer Schwermetall-Inventur des Buchenwald-Ökosystems über die Aufteilung des Systems in die Kompartimente Blätter, Holz, Rinde, Wurzeln, Humusaufgabe, Bodenhorizonte
- Untersuchung der Schwermetall-Bindungsformen in diesen Waldböden sowie in Böden einiger anderer ausgewählter Standorte.

Die Untersuchungen wurden in einem industrie- und verkehrsfernen Gebiet im Hoch-Solling (Weserbergland) durchgeführt. Über beide Waldstandorte liegen detaillierte Grundkenntnis vor aus dem im Rahmen des "Internationalen Biologischen Programms IBP" durchgeführten Sollingprojekt (u.a. ELLENBERG (ed.) 1971).

Darüber hinaus wurden im Rahmen von Abwasser-Verrieselungsversuchen im Abwasserverband der Stadt Wolfsburg (SOMMER 1976) Schwermetalluntersuchungen in Proben von Abwasser und Bodenwässern einiger berieselter Standorte durchgeführt.

Für die analytischen Untersuchungen stand ein Atomabsorptionsspektrophotometer mit Graphitrohrküvette zur Verfügung. Über dieses 1970 erstmals kommerziell erhältliche Gerät lagen kaum Erfahrungen vor, weshalb für das ausgewählte Probenmaterial Analysemethoden anzupassen bzw. ausarbeiten waren.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Die Atomabsorptions-Spektrophotometrie (AAS)

Die analytische Meßmethode der AAS beruht auf dem Prinzip der Abnahme der Strahlungsintensität einer monochromatischen Strahlung durch ein absorbierendes Medium nach dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz.

Nach der von WALSH (1955) erarbeiteten und u.a. von RAMIREZ-MUÑOZ (1968) und WELZ (1975) ausführlich beschriebenen Technik wird die zu untersuchende Probe durch Energiezufuhr mittels Flamme in atomaren Dampf überführt (atomisiert). In diesen Atomdampf wird aus einer Hohlkathodenlampe die Emissionslinie desselben Elementes, das analysiert werden soll, eingestrahlt. Eine elementspezifische Resonanzabsorption im Atomdampf führt nach Durchtritt des Lichtstrahls durch einen nachgeschalteten Monochromator im Detektor zu einem Stromsignal, das nach elektronischer Verstärkung und Logarithmierung einem Registriergerät zugeleitet wird. Der zu analysierende Elementgehalt der Probe ergibt sich aus dem Vergleich der Signale von Proben- und Eichlösungen.

2.1.1. Die flammenlose AAS

Für die Atomabsorptions-Analyse läßt sich für die oben erwähnte Atomisierung anstelle der Flamme nach dem von MASSMANN (1968) entwickelten Verfahren eine elektrisch beheizbare Graphitrohrküvette verwenden. Die Vorteile dieser flammenlosen Methode liegen zum einen in der Eliminierung der bei der Flamme möglichen Hintergrundstrahlung und Eigenabsorption, zum anderen in der besseren Ausbeute der Atomisierung im Meßstrahlengang aufgrund der höheren Verweilzeit der Einzelmoleküle in der Küvette. Hierdurch sinken die erzielbaren Nachweisgrenzen gegenüber der Flammen-AAS um maximal drei Zehnerpotenzen (HANSEN 1971).

Den schematischen Aufbau der Graphitrohrküvette zeigt Abb. 1.

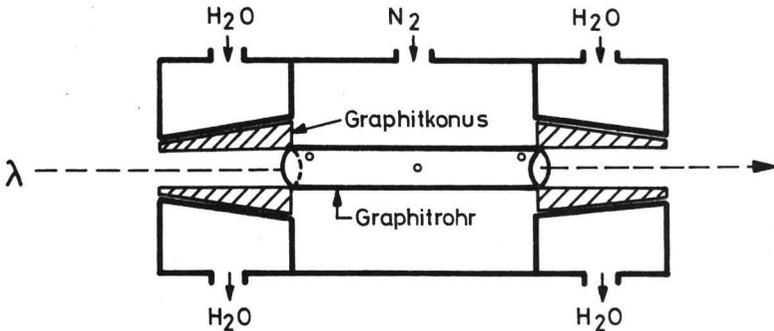


Abb. 1 : Schematischer Aufbau der Graphitrohrküvette

Die zu analysierende flüssige Probe wird mit einer Eppendorf-Mikropipette (Volumen 10 - 100 μ l) in das Graphitrohr durch seine Mittelbohrung eingespritzt. Ein über die Graphitkonden zuggeführter elektrischer Strom heizt das Rohr auf, wobei nacheinander drei Temperaturstufen durchlaufen werden.

Zunächst wird die Probe getrocknet, anschließend verascht und zuletzt durch Anlegen der gewählten Höchstspannung atomisiert. Die einzelnen an einem Hochstromregelgerät einstellbaren Temperatur- und Zeitstufen sind elementspezifisch und werden in Kap. 2.1.2. behandelt. Tab. 1 zeigt für die sieben einstellbaren Programme die Trocknungs- und Veraschungstemperaturen, sowie die stufenlos wählbare Atomisierungsspannung und -temperatur.

Tab. 1 : Wählbare Temperaturen für den dreistufigen Meßvorgang

Programm	Trocknen ($^{\circ}$ C)	Veraschen ($^{\circ}$ C)	Atomisieren ($^{\circ}$ C)	(Spannung V)
I	60	-	840	3
II	100	-	1280	4
III	100	230	1580	5
IV	100	330	1830	6
V	100	490	2030	7
VI	100	750	2230	8
VII	100	1100	2410	9
			2570	10

Ein Wasserstrom kühlt das Küvetten-Gehäuse und sorgt nach dem Meßvorgang für ein schnelles Erkalten des Graphitrohres, so daß schon nach 20 sec. die nächste Probe eingespritzt werden kann. Im Routinebetrieb dauert ein Analysenvorgang etwa 120 sec.

Das Graphitrohr liegt in einer Inertgasatmosphäre, die es vor dem Verbrennen schützt. Bei Verwendung von Stickstoff darf dieser nur in reinster Form benutzt werden. Stickstoff "normal" ließ das Graphitrohr je nach eingestelltem Meßprogramm schon nach 80 - 100 Messungen zerbrechen und erschwerte durch kontinuierliche Abnahme der Absorptionssignale während einer Meßreihe die Auswertung. Mit Stickstoff "spezial" lassen sich ohne diese unerwünschten Effekte je nach Meßprogramm mit einem Rohr 300 - 400 Messungen durchführen.

Für Serienanalysen stand eine Gerätekombination der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung: Graphitrohrküvette "HGA 70", Atomabsorptions-Spektrophotometer "290 G" (Einstrahlgerät) und Pultschreiber "Hitachi Model 159". Für Testanalysen konnte die Graphitrohrküvette umgebaut werden in das Zweistrahl-AAS-Gerät "403" (Perkin-Elmer) mit wählbarer Untergrundkompensation mittels Deuterium-Lampe.

2.1.2. Meßprogramme der untersuchten Schwermetalle

Der im vorigen Kapitel beschriebene dreistufige Meßvorgang wird so programmiert, daß einerseits die Gesamtmeßzeit kurz ist, andererseits ein maximales Absorptionssignal erzielt wird. Die Veraschungstemperatur wird hoch gewählt, um eine evtl. vorhandene Störmatrix gut zu beseitigen. Sie darf aber noch zu keiner Atomisierung des zu analysierenden Elementes führen, was besonders bei leicht flüchtigen Elementen wie Cd und Pb (Schmelzpunkte 321 bzw. 327 °C) zu beachten

Tab. 2 : Meßprogramme der untersuchten Schwermetalle (Probenaliquot 50 µl)

Element	Wellenlänge		Spaltbreite	Steuerprogramm	Spannung (Volt)	Temperatur (°C)/Zeit (s)		
	Å	Einstellung "290 G"				Trocknung	Veraschung	Atomisierung
Cd	2288	105,8	7	IV	8	100/40	330/60	2230/10
Co	2407	127,3	2	VI	10	100/40	750/40	2570/8
Cr	3579	336,6	7	VII	10	100/40	1100/30	2570/8
Cu	3247	277,2	7	VI	9	100/40	750/40	2410/8
Ni	2320	111,6	2	VII	10	100/40	1100/30	2570/8
Pb	2833	202,1	7	V	8,5	100/40	490/50	2320/8
Zn	2138	80,9	7	V	8,5	100/40	490/50	2320/8

ist. Hier lassen sich niedrigere Temperaturen im allgemeinen nur teilweise durch längere Arbeitszeiten kompensieren.

Für die Atomisierung gilt, daß ein schnelles Erreichen einer hohen Temperatur das Absorptionssignal maximiert. Mit steigender Temperatur nimmt der Grad der Atomisierung zu, damit steigt die Nachweisempfindlichkeit und mögliche Einflüsse chemischer Störungen sinken (BUTTGEREIT 1973). Allerdings darf ein Temperaturoptimum nicht überschritten werden, da danach die Peakanzeigen sinken können (LUECKE et al. 1974, RATTONETTI 1974).

In Anlehnung an die Angaben des Geräteherstellers ergeben sich unter Berücksichtigung dieser Kriterien die in Tab. 2 aufgeführten elementspezifischen optimalen Arbeitsbedingungen.

2.1.3. Nachweismöglichkeiten der untersuchten Schwermetalle

Kriterien zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Analyseverfahren sind nach SACHS (1971): Spezifität (specificity), Richtigkeit (accuracy), Präzision (precision, Genauigkeit oder Reproduzierbarkeit), Empfindlichkeit (sensitivity), praktische Bewährung. Empfindlichkeit und Präzision beschreiben das Nachweisvermögen des Meßgerätes. Die Nachweisgrenze, die eine Konzentration darstellen soll, deren Meßsignal sich signifikant von dem Signal einer Blind- oder Nullprobe unterscheidet, wird nicht einheitlich definiert (KAISER und SPECKER 1956, SACHS 1971). In Tab. 3 sind die für die beschriebene Gerätekombination bei maximaler Verstärkung erzielten Nachweisgrenzen angeführt als diejenigen Konzentrationen, die einen Meßwert ergeben, der dem doppelten des Nullrauschens entspricht (BUTTGEREIT 1973). Die in dieser Tabelle ebenfalls genannten Meßempfindlichkeiten sind diejenigen absoluten Elementmengen, die ein Absorptionssignal von 1 % des eingestellten maximalen Meßbereichs ergeben.

Den eigenen Werten, denen 50 µl Probenaliquote zugrunde liegen, sind die Perkin-Elmer Angaben (100 µl) gegenübergestellt. Sie stimmen in der Größenordnung gut überein.

Tab. 3 : Nachweisgrenzen (µg/l) und -Empfindlichkeit¹⁾
(g x 10⁻¹²)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Nachweisgrenzen						
Eigene	0,2	1	1	0,5	1	1
Perkin-Elmer ²⁾	0,02	0,7	0,4	0,1	1	0,4
Nachweisempfindlichkeit						
Eigene	5	50	50	50	50	100
Perkin-Elmer ²⁾	1,3	73	26	60	140	38

1) Angegeben ist nach DE GALAN (1970) und MARIÉE und PINTA (1970) die reziproke Empfindlichkeit (sensitivity)

2) FERNANDEZ und MANNING (1971)

Die Messungen im Konzentrationsbereich der angegebenen Nachweisgrenzen sind mit hohen Variationskoeffizienten bis 100 % behaftet. Eine derartig hohe Streuung erklärt sich aus der Genauigkeit von Extinktionsmessungen (EWING 1964, ROOS 1973): Der relative Fehler liegt bei einer Durchlässigkeit von 36,8 % im Minimum, nimmt auf nicht mehr als das Doppelte im Durchlässigkeitsbereich zwischen 8 und 80 % zu und steigt bei durch niedrigere oder höhere Konzentrationen bedingten kleineren oder größeren Durchlässigkeiten exponentiell an. Aus diesem Sachverhalt resultieren optimale Arbeitsbereiche, die nach BUTTGEREIT (1973) das 15- bis 100-fache der erwähnten Empfindlichkeit umfassen. Sie sind in Tab. 4 für maximale Geräteverstärkung angegeben, zusammen mit den Variationskoeffizienten für den jeweiligen mittleren Konzentrationsbereich.

Tab. 4 : Optimale Arbeitsbereiche ($\mu\text{g}/\text{l}$, 50 μl Probenaliquot) und Variationskoeffizienten

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Optimale Arbeitsbereiche						
Eigene	0,5-10	10- 80	10-100	5-80	10-100	10-180
Variationskoeffizient %	5,4	4,8	2,7	3,9	7,3	8,7
Perkin-Elmer ¹⁾	0,2-2	40-400	10-100	4-40	40-400	20-200
Variationskoeffizient % ¹⁾	0,5	0,4	0,5	0,4	0,3	1

¹⁾ Datenblätter zur flammenlosen AAS mit HGA 70/72, Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen

Die eigenen optimalen Arbeitsbereiche stimmen in der Größenordnung mit denen der Herstellerfirma in Tab. 4 überein. Die von Perkin-Elmer angegebenen Variationskoeffizienten liegen erstaunlich niedrig und sind nicht nachvollziehbar. Diese Werte stellen das Maß für die anfangs erwähnte Präzision oder Reproduzierbarkeit dar, das den zufälligen, gerätebedingten Fehler erfaßt.

Die eigenen Variationskoeffizienten wurden aus je 30 bis 40 Meßserien ermittelt. Sie stellen Mittelwerte dar, errechnet aus den Variationskoeffizienten der einzelnen Meßserien, in deren Verlauf je sechs Meßsignale einer Probe gleicher Konzentration erfaßt wurden.

Bei einem direkten Vergleich von Meßpeaks aus Eichproben gleicher Konzentration, die an verschiedenen Tagen oder Wochen erfaßt wurden, sind sehr große Schwankungen festzustellen. Diese hohe Streuung zwischen Meßterminen wird verständlich durch die Vielzahl von Geräte-Parametern, die die Höhe des Absorptions-Peaks beeinflussen. Selbst bei einge-

arbeiteter Bedienung des Gerätes erscheint es unvermeidbar, daß die folgenden Parameter, die bei jeder Inbetriebnahme nach- oder neu einzukontrollieren sind, nicht alle konstant zu halten sind: Kühlwasser- und Schutzgasfluß, Justierung von Hohlkathodenlampe und Küvette, Hohlkathodenlampenstrom, Atomisierungsspannung, Meß-Wellenlinie, elektronische Verstärkung, Kontakt zwischen Graphitrohr und -konden sowie zwischen Graphitkonden und elektrischer Zuleitung. Schließlich - außerhalb der Beeinflussungsmöglichkeit - Unterschiede in der Qualität der Graphitrohre, Alterung des Rohres mit jeder Messung, Schwankungen der elektrischen Netzversorgung. Hieraus resultiert die Forderung, daß für jede Meßserie bei einer vorgenommenen Geräteeinstellung Eichkurven aufzunehmen sind. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden in jeder Meßserie nach 30 Messungen erneut Eichkurven erfaßt zur Ausschaltung von Fehlern durch leichtes "Driften" des Gerätes (allmähliches Ansteigen oder/und wieder Absinken der Signale derselben Probe im Laufe einer Serie). Die angegebenen Nachweisgrenzen von Cd und Pb ließen sich durch "Gasstopp" auf 0,05 bzw. 0,5 µg/l senken. Durch Umschalten eines Dreiwegehahnes in der Schutzgaszuleitung zu Beginn der Meßphase Atomisieren wurde der Gas-Strom in der Küvette unterbrochen. Die erhöhte Verweilzeit der Atome im Strahlengang führte zu einem stärkeren Adsorptionssignal. Diese Umschaltmöglichkeit ist in weiterentwickelten Geräten ("HGA 72") einprogrammiert. Für die vorliegenden Untersuchungen stand noch keine nachgerüstete automatische Gasstopp-Vorrichtung zur Verfügung, weshalb wegen unexakter Umschaltzeitpunkte bei Mehrfachbestimmungen und höherer Variationskoeffizienten auf diese Möglichkeit bei Serienanalysen verzichtet wurde.

Die oben beschriebenen Nachweismöglichkeiten der flammenlosen AAS (Tab. 4) können in einem vollständigen Analyseverfahren vielfältig durch systematische Fehler sowohl bei der Probenvorbereitung als auch bei der Messung (einschl. Auswertung) beeinträchtigt werden (u.a. HANSEN 1971, TÖLG 1973, LUECKE et al. 1974, MASSMANN 1974).

Als Ursachen für systematische Fehler bei der Probenvorbereitung seien genannt:

Ad- oder Desorptionsprozesse durch Kontaktflächen der Aufbewahrungsgefäße, Einschleppung durch Reagenzien und aus der Luft, Verflüchtigung, unvollständiges Erfassen in Extraktionsgängen.

Ursachen für systematische Fehler bei der Messung sind physikalischer sowie auch chemischer Art:

Molekülabsorption, Beugung des Hohlkathodenlichts (light scattering), Ionisationsdepressionen, Nichtatomisierung oder Neubildung von schwer spaltbaren Intermediärverbindungen mit Lösungsgenossen, Carbiddbildung, Nitridbildung, Verflüchtigung.

Das Beseitigen insbesondere von Meßstörungen bereitet oft Schwierigkeiten. Nicht weniger problematisch erscheint überhaupt das Erkennen möglicher Störungen. Die besten Hinweise auf systematische Fehler ergaben die Additions- methode - Anreicherung der Probenlösung mit bekannten Mengen des zu analysierenden Elementes - und die Methode der internen Standards - Anreicherung der Probe vor Behandlung (Aufschluß etc.).

Da die Fehlerquellen von Probenart, Methode und zu analysierendem Element abhängig sind, wird hierauf in den folgenden Kapiteln bei den unterschiedlichen Probenarten eingegangen.

Bei Zinkmessungen konnte der Variationskoeffizient nicht unter 45 % (bei Eichproben) gesenkt werden. Dieser Wert mag durch die hohe Allgegenwartskonzentration (TÖLG 1973) einerseits und andererseits durch die starke Streulichtempfindlichkeit der relativ niedrigen Zn-Meßlinie (Wellenlänge 2183 Å) erklärbar sein. Wegen dieser schlechten Reproduzierbarkeit wurde auf Zn-Serienbestimmungen verzichtet, zumal ein niedriger Variationskoeffizient, als ein infolge kleiner zufälliger Schwankungen gut reproduzierbares Ergebnis, noch nichts über seine Richtigkeit aussagt.

2.2. Schwermetall-Analyse von Wasserproben

Die zu untersuchenden wässerigen Proben waren Freilandniederschlag, Kronentraufe unter Buche und Fichte, Stammablauf bei Buche und Sickerwasser aus der Humusaufgabe und aus 50 und 90 bis 100 cm Mineralbodentiefe.

Zur Abklärung der Frage nach einer möglichen Beeinflussung der Messungen durch die Probenmatrix, die bei Erfassung aller Makroelemente stets bekannt war, dienten Tests auf Interferenzen durch die Lösungsgenossen. Die Testanalysen wurden mit den folgenden zehn Makroelementen mit ihren in wässerigen Proben jeweils ermittelten Konzentrationen angesetzt:

Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Al	N	P	S
17,2	14,3	10,0	5,0	5,0	2,0	2,5	5,0	1,0	18,9 mg/l

Stickstoff wurde je zur Hälfte als NO_3^- und NH_4^- -N gewählt. Zu Lösungen mit jeweils einem dieser einzelnen Elemente sowie in einem 11. Ansatz mit allen diesen Elementen gemeinsam wurden die sechs betrachteten Schwermetalle (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) in drei Konzentrationsstufen hinzugefügt und dann gegen wässrige Eichreihen gemessen.

Die Ergebnisse aus Doppelbestimmungen sind für alle Proben in Tab. I¹⁾ aufgeführt. Die mittleren Wiedergewinnungsraten für jede der drei Schwermetallkonzentrationsstufen sind in Tab. 5 angegeben mit zugehörigem Variationskoeffizienten und dem Hinweis, ob sich die Mittelwerte signifikant von den vorgegebenen Konzentrationen unterscheiden.

Tab. 5 : Mittlere Wiedergewinnungsraten mit Variationskoeffizienten

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
vorgegebenen Konzentration (µg/l)	2	5	10	10	40	40
Wiedergewinnung %	102,5	100,6	112,7	106,4	98,6	104,1
Variationskoeffizient %	6,3	2,2	13,8	5,6	3,8	4,7
Differenz zu Vorgabe	n.s.	n.s.	x	xx	n.s.	x
vorgegebenen Konzentration (µg/l)	5	10	20	100	100	60
Wiedergewinnung %	101,6	100	108,2	99,5	101,8	100,9
Variationskoeffizient %	7,7	11,4	12,4	5,7	4,5	1,5
Differenz zu Vorgabe	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
vorgegebenen Konzentration (µg/l)	10	50	40	400	400	100
Wiedergewinnung %	100	101,6	103,8	99,2	103,2	99,3
Variationskoeffizient %	8,1	4,7	7,4	4,6	3,7	7,2
Differenz zu Vorgabe	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	x	n.s.

n.s. = nicht signifikant; x, xx = statistisch signifikant mit Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 bzw. 1 %.

Die Wiedergewinnung bei allen sechs Elementen liegt zwischen 99 und 113 %, wobei die gemessenen Konzentrationen sich im allgemeinen nicht signifikant von den vorgegebenen unterscheiden. Signifikante Unterschiede sind nur jeweils einmal bei Cr, Ni, Pb und Cu festzustellen. Doch selbst die besser abgesicherten Unterschiede (99 % Sicherheitsniveau) bei 10 µg/l Cu sind nicht sehr groß.

¹⁾ Mit römischen Zahlen numerierte Tabellen im Anhang

Diese Ergebnisse sind ein Beweis, daß die in diesen Proben vorhandene Matrix die Messung nicht stört. Auch nach Untersuchungen von OKOSU et al. (1973) und HEINRICH (1975) besteht in diesem Matrixbereich noch kein Störeinfluß auf die Messung, sondern beginnt erst ab Konzentrationen der Begleitelemente über 50 mg/l. PAUS (1971) konnte in natürlichen Gewässern und KAHN (1973) in Frischwasser Schwermetalle störungsfrei nachweisen. WELZ und WIEDEKING (1973) eliminierten Matrixeinflüsse bei Bodenseeproben durch mit Leitungswasser angesetzte Eichreihen. Über nur geringe Beeinträchtigungen von Messungen in Regenwasser im Gegensatz zu Flußwasser berichtet RATTONETTI (1974).

Nach diesen Ergebnissen ist eine Vorbehandlung der Proben mit Extraktionsverfahren oder die Anwendung von Additionsmethoden nicht erforderlich, wie das für Fluß- oder Meerwasser berichtet wird. Bei diesen Wässern konnten SEGAR und GONZALES (1972) durch Deuterium-Untergrundkompensation Rauchstörungen nicht eliminieren. Da die Matrix stört, müssen Additionsmethoden (BARNARD und FISHMAN 1973) oder aufwendige Extraktionsverfahren mittels Chitosan-Säulen (MUZZARELLI und ROCSETTI 1974), mittels Diäthyl-Dithiocarbamat (DDC) und Methylisobutylketon (MIBK) (NIX und GOODWIN 1970, KUWATA et al. 1971) oder vor allem mittels Ammoniumpyrrolidin-Dithiocarbaminat (APDC) und MIBK angewendet werden (GILBERT und CLAY 1973, PAUS 1973, SEGAR 1973, YAMAMOTO et al. 1971).

Die oberirdischen Proben wurden zur Abtrennung ungelöster Bestandteile (Blattreste u.ä.) filtriert (Schwarzband-Filter). Mit wenigen Ausnahmen einiger Humussickerwässer waren alle Proben klare Lösungen und wurden direkt gegen wässrige Eichreihen gemessen.

Die Konzentrationsbereiche aller untersuchten Niederschlagsproben sind in Tab. 6 mit Mittelwert angegeben.

Tab. 6 : Mittelwerte und Konzentrationsbereiche der Schwermetalle in Niederschlagsproben ($\mu\text{g/l}$)

Probenart	Anzahl Proben	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Freiland	96	2,26 0,4-8	0,78 <1-5	1,06 <1-11,5	37,7 1-190	16,7 <1-140	40,5 <1-100
Kronentrauf Fichte	135	3,21 <0,2-25	1,51 <1-9	3,40 <1-21	40,3 7-700	6,99 <1-45	39,4 5-140
Kronentrauf Buche	74	2,87 <0,2-19	0,79 <1-5	1,52 <1-10	23,9 6-80	4,32 <1-30	36,7 <1-100
Stammablauf Buche	43	2,92 <0,2-29	1,82 <1-5	3,21 <1-36	171 11-1500	6,91 <1-120	66,9 4-208

Die mittleren Schwermetallkonzentrationen der Niederschlagsproben liegen im allgemeinen innerhalb der optimalen Meßbereiche (Tab. 4). Trotz der niedrigen Nachweisgrenzen für Co und Cr konnten diese Schwermetalle nicht mehr erfaßt werden. Da hieraus dennoch eine qualitative Aussage über diese Elemente in Flüssen von Waldökosystemen möglich ist, wurde auf langwierige Anreicherungsverfahren verzichtet, zumal andere Schwermetallmessungen oft noch möglich waren.

Die niedrigen Mittelwerte unter der Nachweisgrenze (Co) ergaben sich dadurch, daß bei Absorptionssignalen unter den in Tab. 3 genannten Nachweisgrenzen für diese Probe für nachfolgende Rechnungen als Konzentrationsangabe 1 % der Nachweisgrenze (Tab. 3) eingesetzt wurde.

Trotz dieser gerade gemachten Einschränkungen kann zusammenfassend gesagt werden, daß die flammenlose AAS für die Schwermetall-Spurenanalyse in den relativ matrixarmen Wässern von Waldökosystemen eine sichere und schnelle Methode darstellt.

2.3. Schwermetall-Analyse von Bodenproben

Entsprechend den in Kap. 1.2. genannten Vorstellungen interessieren bei der Untersuchung von Schwermetallen in Böden ihre Bindungsformen und die infolge von Ein- und Austauschprozessen (Q/I-Beziehungen) beeinflussten Sickerwasserkonzentrationen, die im Zusammenhang mit den Transportprozessen und Flüssen im Ökosystem stehen.

Wie schon in Kap. 2.2. dargelegt, wurden die Schwermetallgehalte des Sickerwassers (unterhalb Humusauflage und in 50 und 90 cm Mineralbodentiefe) des Sollings analysiert. Das die Humusauflage verlassende Sickerwasser wurde in Trichterlysimetern, das des Mineralbodens in Unterdruckplattenlysimetern gesammelt (siehe Kap. 3.1.). Da das Sickerwasser, besonders bei rascher Sickerwasserbewegung, nicht im chemischen Gleichgewicht mit dem Gesamtboden steht (MAYER 1974), wurden außerdem im Labor Gleichgewichtsbodenlösungen (GBL) gewonnen. Dazu wird aus einer mit bidestilliertem Wasser hergestellte Bodenpaste nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden die Lösung über eine Nutsche abgezogen (ULRICH 1966). Die Lösungen sind klar und haben Matrixgehalte, die in der Größenordnung mit denen der Wasserproben (Kap. 2.2.) übereinstimmen. Deshalb konnten sie direkt ohne Probenaufbereitung analysiert werden. Die mittleren Schwermetallgehalte mit Konzentrationsbereichen in den Sickerwässern und Gleichgewichtsbodenlösungen aller untersuchten Bodenproben zeigt Tab. 7.

Tab. 7 : Mittlere Schwermetallgehalte und Konzentrationsbereiche in Bodenwässern ($\mu\text{g/l}$)

Probenart	Anzahl Proben	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Sickerwässer</u>							
Auflagehumus Fichte	162	5,90 0,8-80	6,97 <1-58	3,83 <1-26	34,2 5-400	11,2 <1-180	32,6 <1-1050
Auflagehumus Buche	172	4,63 1,1-120	2,61 <1-33	2,81 <1-28	29,2 8-200	4,59 <1-60	37,7 <1-350
Mineralboden Fichte	132	5,07 1,3-32	50,2 <1-95	0,72 <1-10	366 27-2800	13,2 <1-110	9,61 <1-75
Mineralboden Buche	98	4,48 1,2-34	11,3 <1-40	0,87 <1-4	889 <0,5-4750	11,4 <1-50	8,22 <1-105
<u>GBL</u>	41	11 2-38	140 7-522	50 2-136	239 20-940	424 40-2800	81 1-384

Wie schon in Kap. 2.2. zu den Niederschlagsproben angemerkt, gilt auch für die Sickerwässer, daß die Nachweisgrenzen der flammenlosen AAS nicht immer alle Elemente erfassen (Cr, Co). Die Schwankungsbreite der Schwermetalle in den GBL-Proben läßt erkennen, daß mit den angegebenen Nachweisgrenzen (Tab. 3) alle Elemente analysierbar waren. Damit erweist sich diese Analysenmethode im ganzen auch für die Schwermetallbestimmung in wässrigen Bodenlösungen als gut geeignet.

Da nur wenige Autoren Schwermetallanalysen in GBL-Proben durchgeführt haben (BRADFORD et al. 1971, NISHITA und HANG 1974, VAN HOOK et al. 1975), liegen Untersuchungen an vergleichbaren Böden kaum vor. YAMASAKI et al. (1975) konnten GBL-Schwermetalle etwa gleich hoher Konzentrationen, wie hier angegeben, ohne Probleme mittels flammenloser AAS nachweisen.

Bei der Erfassung der austauschbaren Kationen von Böden hat sich die Bestimmung nach Austausch mit 1 N NH_4Cl (ULRICH 1966) bewährt. Trotz Abrauchens des überschüssigen NH_4Cl in Platin-Schälchen verbleibt davon soviel im Perkolat, daß eine Messung der Schwermetalle beeinträchtigt wurde. Besonders bei leicht flüchtigen Cd und Pb (Veraschung mit Programm V bei 490 °C) machte selbst nach sehr langen Veraschungszeiten starke Rauchentwicklung in der Atomisierungsstufe die Messung unmöglich, die auch mit Anwendung der Deuterium-Untergrundkompensation nicht durchführbar war. Da auch bei den Schwermetallen, die höhere Veraschungstemperaturen zulassen, Matrixstörungen nicht auszuschließen sind, wurde in denselben Proben eine Extraktion mit 0,01 N NH_4Cl -Lösung vorgenommen. Tab. 8 zeigt die in diesen Perkolaten gemessenen mittleren Konzentrationen und Schwankungsbreiten für die Schwermetalle.

Tab. 8 : Mittlere Schwermetallkonzentrationen und Konzentrationsbereiche im 0,01 N NH_4Cl -Perkolat ($\mu\text{g/l}$)

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1,4	54	45	26	29	18
0,1-3	1-115	<1-460	1-210	<1-210	1-65

Die mit der 0,01 N NH_4Cl -Austauschlösung erfaßten Elementmengen liegen niedriger als die im 1 N NH_4Cl -Perkolat. Das zeigen die prozentualen Verhältnisse der beiden Konzentrationen für die temperaturstabilen Schwermetalle Co, Cr, Cu und Ni, die nur jeweils 0,92; 0,76; 0,77 und 0,62 betragen. Zur Erfassung weiterer organischer und oxidischer Bindungsformen der Schwermetalle im Boden wird von mehreren Autoren

die Extraktion mit 0,5 N NaOH und 0,01 M Äthylen-diamintetraessigsäure (ÄDTA) vorgenommen (GRIMME 1967, TRIERWEILER und LINDSAY 1969, TILLER et al. 1972, FACCINETTI et al. 1973). Die Bestimmung dieser Schwermetall-Fraktionen war jedoch nicht möglich, da die Messung durch Matrixstörungen (Na) beeinträchtigt wurde. Bei niedrigerer NaOH-Konzentration (0,01 N) geht 0,01 Mol. ÄDTA nicht mehr vollständig in Lösung, womit diese Extraktion nicht durchführbar ist. In wenig ausgewählten Bodenproben wurden Extrakte nur mit 0,01 N NaOH gewonnen (FASSBENDER und SEEKAMP 1975, 1976). Diese Extrakte enthalten organische Bestandteile (C-Gehalte 0,5 - 1,3 %), die die Schwermetallanalyse beeinträchtigen können.

Da für eine Betrachtung der Schwermetall-Flüsse durch den Boden die Erfassung ihrer wasserlöslichen und austauschbaren Formen genügt, wurde in dieser Arbeit der analytisch nicht unproblematischen Frage nach weiteren Schwermetall-Fraktionen nicht nachgegangen.

2.4. Schwermetallanalyse von Vegetationsproben

2.4.1. Aufschlußmöglichkeiten

Die Bestimmung von Schwermetallen in organischer Substanz ist im allgemeinen erst nach Aufschluß der Probe möglich. Auch wenn BRADY et al. (1974) Blei direkt in einem wässrigen Brei der feingemahlten pflanzlichen Substanz mittels flammenloser AAS messen konnte, sollten die zu analysierenden Elemente für diese Meßmethode in gelöster Form vorliegen. Zur Gewinnung dieser Meßlösung liegen dann optimale Aufschlußbedingungen vor, wenn Verflüchtigungen ausgeschlossen werden und bei einem günstigen Verhältnis von Gefäßoberflächen zu Spurenelementen mit kleinsten Mengen leicht zu reinigender Aufschlußreagenzien in sauberer Atmosphäre gearbeitet wird (MORSCHES und TÖLG 1966).

Grundsätzlich bestehen zum Aufschluß organischer Materialien zwei Möglichkeiten, die trockene und die nasse Veraschung (KOCH und KOCH-DEDIC 1974).

Bei der Trockenveraschung wird die zu analysierende Substanz bei Temperaturen von mehreren Hundert °C in einem Muffelofen verascht. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in einfacher Handhabung, niedrigem Zeitaufwand und vor allem in geringer Einschleppungsgefahr der zu analysierenden Elemente durch Reagenzien. Fehlerquellen sind die große Flüchtigkeit einiger Schwermetalle bei diesen Temperaturen und Verluste durch Reaktionen mit dem Aufschlußgefäß.

Von verschiedenen Autoren wird die trockene Veraschung für die Schwermetallanalyse in pflanzlicher Substanz angewendet (u.a. LYON et al. 1970 (Co, Cr, Cu, Ni), HOPKINSON et al. 1972 (Pb), ROLFE 1974 (Pb)). Über sehr gute Wiedergewinnungsraten von internen Standards berichten über Co GELMAN (1972) (95 - 105 %), über Cu MÜLLER und WINDEMANN (1972) (98,5 - 101,5 %), über leichter flüchtiges Blei oder Cadmium ZOOK et al. (1970), FLETCHER (1971), ZUBER (1972), HUFFMANN und HODGSON (1973) und OELSCHLÄGER und BESTENLEHNER (1974).

Bei der Naßveraschung wird die zu untersuchende Probe mit oxidierenden Reagenzien versetzt. Verluste durch Verflüchtigung von Elementen werden verhindert. Nachteil dieses Verfahrens ist die Einschleppungsgefahr der interessierenden Elemente durch die Reagenzien, deren Menge nicht beliebig verringert werden kann. Trotz dieses Nachteils ist diese Aufschlußmethode auch in der Schwermetallanalytik mittels Atomabsorptions-Spektrometrie das verbreitetste Verfahren (GOODMAN und ROBERTS 1971, BURKITT et al. 1972, ERNST 1972, KAHN et al. 1972, GIRON 1973, JOHN 1973, SCHRAMEL 1973, ARVIK und ZIMDAHL 1974, HAGHIRI 1974, KNAPP et al. 1975).

Andere Autoren beschreiben verschiedene Extraktionsverfahren (APDC/MIBK) nach Naßveraschung (HOOVER et al. 1969, OELSCHLÄGER und BÜHLER 1974, DE VRIES et al. 1975). Hierbei scheinen die eingangs erwähnten optimalen Aufschlußbedingungen durch Zusatz vieler Reagenzien und häufiges Umfüllen in neue Gefäße nicht immer erfüllt zu sein, doch auch mit langwierigen Aufschluß- und Extraktionsgängen konnten CARY und ALLAWAY (1971), SEGAR und GILIO (1973), SIMMONS (1973) und BAKER und SMITH (1974) gute Schwermetallanalysen-Resultate erzielen.

Abgewandelte Verfahren, Säureaufschluß im Mikrowellenofen (ABU-SAMRA et al. 1974) oder Säure-Extrakt (PREMI und CORNFIELD 1968) brachten ebenfalls gute Ergebnisse.

Bei nur begrenzter Einwaage schlossen KOTZ et al. (1972) biologische Matrices mit Säure unter Druck in einem Teflongefäß auf mit nur geringen Verlusten auch leicht flüchtiger Schwermetalle.

GLEIT und HOLLAND (1962) entwickelten ein Trockenveraschungsverfahren bei niedriger Temperatur (100 - 150 °C) mit im Mikrowellenfeld angeregtem Sauerstoff. Diese Methode vermeidet die Nachteile der Trocken- und Naßveraschung (geringe Gefahr der Verflüchtigung bzw. des Einschleppens von Elementen durch Reagenzien) und hat sich sehr gut bewährt (KAISER et al. 1971, TAKAGI und SATAKE 1972, BRUMSACK 1975). FABRY und NANGNIOT (1972) beschreiben Probleme dieser Methode (Adsorption an Gefäßwände, hohe Streuung der Ergebnisse), geben ihr dennoch gegenüber der Trockenveraschung klar den Vorteil.

Zusammengefaßt ergibt sich also eine Vielzahl, innerhalb kürzester Zeit aus der Makroanalytik übernommener, abgewandelter oder neu entwickelter und von vielen Autoren erfolgreich angewendeter Aufschlußmöglichkeiten organischen Materials für die Schwermetallanalytik. Die Verfahren unterscheiden sich häufig im Detail oder grundsätzlich nach Trocken- oder Naßveraschungsprinzip.

Diese Situation läßt kaum weitere Erkenntnisse zu als einen Hinweis auf die Problematik der Spurenbestimmung von Schwermetallen in pflanzlicher Substanz mittels AAS.

2.4.1. Angewandte Aufschlußverfahren

Von den beschriebenen Aufschlußverfahren wurden zunächst die trockene Veraschung im Muffelofen und die nasse mit $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{HNO}_3$ getestet.

Von einer Mischprobe aus Fichtennadeln wurden 2 g feingemahlene Material bei 500°C im Muffelofen verascht, die Asche in heißer 0,1 N HCl aufgenommen und durch Schwarzband-Filter in 50-ml-Kolben filtriert. Zum Testen der Naßveraschung wurden 2 g des gleichen Probenmaterials mit HNO_3 und NH_4NO_3 (Oxidationsgemisch: 50 g NH_4NO_3 + 18 ml HNO_3 mit H_2O auf 100 ml auffüllen) im Kjeldahlkolben abgeschlossen. Bei Vorliegen einer klaren Schmelze wurde nach Abdampfen bis zur Trocknung Überschuß an freier Säure bzw. Ammonsalzen über der Flamme abgeraucht und anschließend in heißer 0,1 N HCl aufgenommen und in 50-ml-Kolben filtriert (FASSBENDER und AHRENS 1975). Die mittleren Schwermetallgehalte der Probe aus je 18 Bestimmungen sind für beide Aufschlußverfahren mit Variationskoeffizienten in Tab. 9 aufgeführt. Zur Beurteilung der Aufschlußverfahren wurden außerdem die Schwermetalle je einzeln und alle gemeinsam in drei Konzentrationsstufen (Cd 0,025-0,5-1 $\mu\text{g/g}$; Co, Cr, Cu 0,5-5-10 $\mu\text{g/g}$; Ni, Pb 1-10-20 $\mu\text{g/g}$) vor dem Aufschluß den Proben hinzugefügt. Die mittleren Wiedergewinnungsraten aus den internen Standards (6 Bestimmungen) mit ihren Schwankungsbereichen sind ebenfalls Tab. 9 zu entnehmen.

Tab. 9 : Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/g}$ Trockensubstanz) nach Trocken- und Naßveraschung (Nadelmischprobe)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Trockenveraschung</u>	0,001	0,049	0,050	0,033	0,106	0,001
Variationskoeff. %	119	78	141	234	170	424
Wiedergewinnung %	11	33	38	13	59	2
Bereich	0-19	1-50	0-68	0-22	40-69	0-4
<u>Naßveraschung</u>	0,028	0,056	0,931	1,03	1,19	0,249
Variationskoeff. %	62	115	64	54	70	67
Wiedergewinnung %	10	72	80	38	60	9
Bereich	0-31	59-82	0-154	0-66	24-81	0-22

Die ermittelten Schwermetallgehalte erscheinen alle sehr niedrig im Vergleich mit Literaturangaben für ähnliche Proben. Mit Ausnahme von Co liegen die hier gefundenen Gehalte nach Trockenveraschung teilweise beträchtlich unter denen nach Naßveraschung. Auch die Werte für Naßveraschung weisen große Streuungen auf. Die besten Hinweise auf große systematische Fehler geben die Wiedergewinnungsraten aus den internen Standards. Bei leichter flüchtigen Cadmium und Blei sind sie am niedrigsten, allerdings auch nach Naßveraschung. Zudem sind auch diese Wiedergewinnungsraten mit hoher Streuung behaftet. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden beide Methoden für die Schwermetallanalysen im pflanzlichen Material nicht weiter benutzt.

Die in Kap. 2.4.1. beschriebenen Nachteile der Trocken- und Naßveraschung lassen sich durch Ausschluß in einem Niedrigtemperatur-Veraschungsgerät ausschließen. Hierfür stand ein "Low Temperature Asher LTA 505" der Fa. ICN Tracerlab zur Verfügung.

Probenmengen von 1 g oder weniger werden auf Quarz-Schälchen in die fünf Veraschkammern gegeben. Nach Einstellung eines Unterdrucks von 5 - 8 Torr wird über die Proben in einem Hochfrequenzfeld in Atome gespaltener, angeregter Sauerstoff geleitet, der die Proben bei Temperaturen unter 150 °C oxidiert. Testveraschungen mit Graphitstäbchen (Durchmesser 6 mm, Länge etwa 10 mm) zur Ermittlung der optimalen Geräteeinstellung für maximale Veraschungsergebnisse zeigten, daß von diesen Stäbchen bei einer Geräteleistung von etwa 580 Watt (Maximum) pro Stunde 140 mg veraschten, wobei die Streuung zwischen den fünf Kammern nicht sehr groß war (Variationskoeffizient 6,9 %). Die Veraschungsgeschwindigkeit wird stark von dem Probenmaterial und seiner Aufbereitung beeinflusst. 1 g feingemahlener Holzprobe (Buchenstammholz) veraschte in 12 Stunden (Aschegehalt 0,3 %) nahezu vollständig. Feingemahlene Fichtennadeln (Aschegehalt 12 %) veraschten zunächst nur etwa zu einem Drittel, weil der Aschenrückstand dann die Substanz vom Sauerstoffplasma abschirmte. Hier hat sich bewährt, die Probe in wenigen Tropfen bidestilliertem Wasser aufzunehmen, das die noch vorhandene Substanz an die Oberfläche bringt und nach Abtrocknen im Trockenschrank (100 °C) die Fortsetzung des Aschens erlaubt. Holzproben wurden einmal, Streufallproben zweimal und Proben der Humusaufgabe in der Regel dreimal auf diese Weise behandelt, ehe der Veraschungsprozeß vollständig abgelaufen war. Die Veraschungszeiten betragen entsprechend etwa 12, 24 und 36 Stunden. Unzerkleinertes Material veraschte besser, 2 g Fichtennadeln beispielsweise ohne die gerade beschriebenen Unter-

brechungen fast vollständig, doch wurde auf diese Möglichkeit wegen der begrenzten Einwaage und der daraus resultierenden fehlenden Probenhomogenität verzichtet. Bewährt hat sich zur Verkürzung der Veraschungszeit ein knappes Anfeuchten der feingemahlten, eingewogenen Probe im Veraschungsschälchen mit anschließendem Trocknen im Trockenschrank vor Beginn der Veraschung. Für Serienanalysen wurden 500 mg Probenmaterial (Trockensubstanz, 24 Stunden bei 105 °C) aufgeschlossen und die Asche in 5 ml 0,1 N HCl aufgenommen. Nach 30 min. auf dem heißen Wasserbad wurden Verdampfungsverluste (gravimetrisch erfaßt) ausgeglichen und die Lösungen durch Schwarzband-Filter direkt in PVC-Fläschchen filtriert.

Testanalysen mit internen Standards wurden mit der gleichen Nadelmischprobe wie bei der (Muffel-)Trocken- und Naßveraschung durchgeführt.

Die für Anreicherung der Probe vor Veraschung benutzten Lösungen wurden auch allein ohne Probe bei gleicher Behandlung - zunächst trocknen, dann aschen, aufnehmen in wenig H₂O und erneut aschen, aufnehmen in 0,1 N HCl und in PVC-Flasche filtrieren - erfaßt. Tab. 10 zeigt die gefundenen Resultate aus insgesamt 20 Bestimmungen.

Tab. 10 : Wiedergewinnung von Anreicherungsmengen nach Durchlaufen des Tieftemperatur-Veraschungsganges ohne org. Substanz (5 ml Probenaliquot)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Anreicherungsmenge (µg)	0,05	0,5	0,5	2,5	0,5	2,5
Wiedergewinnung %	136	92	80	124	135	68
Variationskoeff.%	26	23	15	30	26	21

Die Ergebnisse mit Wiedergewinnungsraten von 68 - 136 % zeigen große probenunabhängige Fehlerbereiche an, die selbst bei einer relativ einfachen Behandlung mit hohen Variationskoeffizienten behaftet sind.

Die mittleren Schwermetallgehalte und die Variationskoeffizienten der Nadelmischprobe nach Tieftemperatur-Veraschung sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11 : Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/g}$ Trockensubstanz) nach Tieftemperatur-Veraschung (Nadelmischprobe)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
$\mu\text{g/g TS}$	0,42	1,05	0,51	1,7	4,9	2,71
Variationskoeff. %	18	31	16	10	31	25
Wiedergewinnung %	69	83	102	58	114	64
Bereich	0-169	64-94	35-188	0-131	16-124	0-91

Die hier gefundenen Schwermetallgehalte liegen deutlich über den Ergebnissen nach Trocken-(Muffel-) und Naßveraschung. Die niedrigen Variationskoeffizienten bringen eine bessere Reproduzierbarkeit zum Ausdruck, dennoch zeigen die Tests mit internen Standards, daß systematische Fehler die Ergebnisse verfälschen. Hierzu wurden die Schwermetalle in zwei Konzentrationsstufen (Cd 0,1 und 1,0 $\mu\text{g/g}$; Co, Cr, Ni 1,0 und 2,0 $\mu\text{g/g}$; Cu, Pb 1,0 und 5,0 $\mu\text{g/g}$) je sechs Proben vor Veraschung hinzugefügt. Die Wiedergewinnungsraten, Mittelwerte und Schwankungsbereiche sind ebenfalls in Tab. 11 aufgeführt. Ursachen für die großen Schwankungsbreiten könnten zum einen in dem relativ hohen Anteil silikalischer

Matrix liegen - OELSCHLÄGER und BESTENLEHNER (1974) stellten fest, daß in Grasproben 18 % vom Gesamtcadmiumgehalt durch die Kieselsäure festgehalten wurden - zum anderen in hohen Gehalten von Alkalien und Erdalkalien, die die Messung im Graphitrohr beeinträchtigen. BRUMSACK (1975) führte aus diesem Grund für Cd- und Pb-Bestimmungen einen zweimaligen Aufschluß mit unterschiedlicher Behandlung durch.

Aufschlüsse von internationalen Standardproben zeigten, daß insbesondere für Kobalt und Nickel gegenüber den Referenzdaten zu hohe und für Kupfer und Blei zu niedrige Gehalte ermittelt wurden (Tab. 12).

Tab. 12 : Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/g}$ Trockensubstanz) in biologischen Standardproben (7 Aufschlüsse)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>NBS¹⁾</u>						
Eigene	0,28	0,86	1,8	8,6	2,9	12,6
Variationskoeff. %	19,8	48,0	31,2	51,0	23,8	45,4
LA FLEUR (1974)	0,11	(0,2)	(2,3)	12	1,3	45
<u>IBS²⁾</u>						
Eigene	0,76	1,2	1,1	3,9	1,9	3,8
Variationskoeff. %	30,3	34,6	36,9	47,5	36,1	24,1
BOWEN (1974)	0,80	0,06	0,3	5,0	0,2	2,6

¹⁾ National Bureau of Standards, Orchard Leaves (Standard Reference Material 1571)

²⁾ International Biological Standard, Standard Kale (BOWEN)

Vergleichende Messungen von Kupfer in Aufschlußlösungen mittels flammenloser AAS und kolorimetrischer Bestimmung (mittels Na-DDC, BARON 1954) ergaben, daß besonders bei

Cu-Konzentrationen im unteren ppm-Bereich (etwa 5 µg/g) mit flammenloser AAS nur etwa 60 % der kolorimetrischen Ergebnisse erzielbar waren.

Tab. 13 : Mittelwerte und Konzentrationsbereiche der Schwermetalle in pflanzlichen Proben (µg/g Trockensubstanz)

Probenart	Anzahl Proben	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Buche</u>							
Streufall	12	1,3 0,4-3,2	1,4 0,3-1,6	3,2 1,2-9,0	44,0 19-90	4,8 3,6-8,6	4,2 2,7-9,5
Stammholz	12	0,22 0,1-0,3	0,34 0,1-0,9	0,85 0,6-1,1	2,1 0,7-3,8	0,85 0,5-1,5	2,4 0,1-6,8
Stammholz- rinde	12	0,17 0,1-0,3	0,94 0,6-1,4	0,95 0,4-2,0	13,0 5,8-28,7	3,7 3,0-4,4	2,6 1,2-6,7
Astholz	6	0,04 0,01-0,1	0,17 0,1-0,5	0,68 0,4-0,7	1,1 0,5-1,6	0,71 0,01-1,1	1,5 0,1-3,9
Astholz- rinde	6	0,16 0,1-0,3	0,73 0,5-0,8	1,3 1,1-1,4	13,2 9,2-18	2,5 2,1-3,0	7,5 3,1-9,2
Auflage- humus	8	0,81 0,4-1,1	1,7 1,4-2,2	15,6 10-26	89,4 63-134	12,5 8,0-2,6	14,5 6,2-56
Wurzeln	16	0,50 0,3-1,0	2,7 0,8-5,8	5,3 1,7-9,2	42,0 22-75	7,2 3,8-9,5	4,6 2,2-9,8
<u>Fichte</u>							
Streufall	16	0,89 0,3-3,2	0,66 0,4-1,1	1,7 0,9-3,0	2,5 1,1-5,6	3,0 2,5-3,6	4,4 1,9-10
Nadeln 1-jährig	4	0,8 0,7-0,9	1,8 1,4-2,2	0,6 0,4-0,7	1,8 1,0-3,2	4,8 4,0-5,5	4,9 2,3-9,8
Auflage- humus	12	1,7 0,2-2,2	1,1 0,5-1,8	11,4 5,0-19	82,0 30-180	7,8 4,4-15	54,6 14-250

Der Versuch, die verschiedenen Schwermetalle mittels flammenloser AAS in einer Aufschlußlösung zu erfassen, ist damit nicht erfolgreich gelungen. Bedingt durch hohe Matrixgehalte können systematische Fehler bei den einzelnen Elementen unterschiedliche Verfälschungen der Analyseergebnisse verursachen. Die hier ermittelten Schwermetallgehalte - in Tab. 13 sind Mittelwerte und Schwankungsbreite der unterschiedlichen pflanzlichen Probenart aufgeführt - sind bei ihrer Interpretation mit entsprechender Einschränkung zu verwenden.

3. Schwermetallflüsse in Waldökosystemen des Sollings

3.1. Versuchsanlage Solling

Aus den IBP-Versuchsflächen des Sollingprojektes (ELLENBERG (ed.) 1971) wurden für die vorliegenden Untersuchungen der heute etwa 125-jährige Buchenbestand B 1 und der etwa 90-jährige Fichtenbestand F 1 ausgewählt. Die Standorte liegen im Hochsolling, ca. 500 m über NN, auf einer plateauartig ausgebildeten Hochfläche des mittleren Buntsandsteins. Über dem in 1,50 bis 2,00 m Tiefe anstehenden Buntsandstein lagert ein zweischichtiges Bodenprofil. Auf einer dichten, schwach stauenden parautochthonen Fließerde hauptsächlich aus umgelagertem Buntsandstein-Verwitterungsmaterial hat sich aus einer Lößlehm-Fließerde eine saure (pH um 3,5), mäßig podsolierte Lockerbraunerde herausgebildet. Eine eingehende Profilbeschreibung mit chemischen Charakteristika des Standorts findet sich bei ULRICH et al. (1971).

Die langjährigen Klimadaten einer unmittelbar benachbarten Wetterstation sind

Jahresmitteltemperatur: 6,4 °C
Jahresniederschlag: 1088 l/m²

Die vorliegenden Untersuchungen wurden für den zweijährigen Zeitraum von August 1972 bis Juli 1974 durchgeführt.

3.1.1. Erfassung der Wasserflüsse

Die Ermittlung der einfürend erwähnten Schwermetallflüsse in den beiden Waldökosystemen wird von MAYER (1971) detailliert beschrieben. Abb. 2 zeigt schematisiert diese Versuchsanlage.

Flüsse, in denen das Wasser die Rolle des Trägermediums hat, sind:

- 1) Niederschlagswasser oberhalb des Bestandes, analysiert im Freilandniederschlag einer benachbarten Wiesenfläche. Aus je fünf Regenmessern wurden drei Mischproben gesammelt. Die für die Berechnung der Elementmengen benötigten Freiland-Niederschlagsmengen wurden in einem Hellmann-Regenschreiber erfaßt.
- 2) Bestandesniederschlag als Kronentraufe und Stammablauf. Die Kronentraufe wurde ebenfalls aus je fünf Regenmessern in drei Mischproben gesammelt, die Niederschlagsmenge in Auffangrinnen mit Pegelschreibern registriert. Der Stammablauf wurde von drei Bäumen mit um den Stamm gewundenen Auffangrinnen aufgefangen.
Da der Stammablauf bei Fichte eine untergeordnete Rolle spielt (unter 1 % des Freilandniederschlages), wurde er vernachlässigt.

SYSTEMBEZEICHNUNG	SCHEMAT. QUERSCHNITT	MESSEBENE	SCHWERMETALLFLUSS	MESSMETHODE
Atmosphäre ▽	<p>The diagram shows a cross-section of a forest stand. At the top, there are two trees with their canopies. Below the trees is a layer of humus (Humusauflage). Underneath the humus is the mineral soil (Mineralboden), which is divided into an intensive root zone (Intensiv-wurzel-zone) and an extensive root zone (Extensiv-wurzel-zone). At the bottom, there is groundwater (Grundwasser). Measurement points are indicated by dashed lines at the surface, 50 cm depth, and 100 cm depth.</p>	Oberfläche des Kronenraumes (Messebene verlegt auf eine benachbarte Freifläche)	Freiland- Niederschlag	Regenmesser
Oberirdischer Teil des Buchenbestandes		Bodenoberfläche	Kronentraufe Stammablauf Streu	Regenmesser Auffangrinnen am Stamm Streufänge
Humusauflage		Oberfläche des Mineralbodens	Sickerwasser	Trichterlysimeter
Intensiv- wurzel- zone		50 cm Tiefe	Sickerwasser	Unterdrucklysimeter
Mineral- boden Extensiv- wurzel- zone		100 cm Tiefe	Sickerwasser	Unterdrucklysimeter
▽ Zum Grundwasser			Sickerwasser	Unterdrucklysimeter

Abb. 2 Versuchsanlage zur Erfassung der Schwermetall - Flüsse

3) Humussickerwasser, aus je drei Trichterlysimetern unter ungestörter Humusaufgabe und drei weiteren Trichtern mit einem seitlichen Rand unter einer vorher ausgestochenen Humusdecke (Ausschaltung vorhandener Wurzeln). MAYER (1971) weist ausdrücklich darauf hin, daß die Humuslysimeter nicht die tatsächlichen Sickerwassermengen der Humusaufgabe liefern, und er diskutiert die dennoch geringe Beeinflussung der Elementflüsse. Insbesondere die Lysimeter ohne Rand lieferten viel zu geringe Wassermengen (vgl. Wassermengen in Tab. VI mit Tab. VII und Tab. VIII mit Tab. IX).

4) Sickerwässer im Mineralboden aus Unterdruck-Plattenlysimetern in 50 und 90 - 100 cm Tiefe. Ihre Arbeitsweise (Anpassung des anzulegenden Unterdruckes an die Bodensaugspannung) wird von MAYER (1971) ausführlich diskutiert, ebenso die Möglichkeit der chemischen Veränderung des Wassers während der Passage durch die Keramikplatten (Al_2O_3), wie auch die Problematik der quantitativen Erfassung der Sickerwassermengen.

Der Veränderung der Schwermetallkonzentrationen während der Plattenpassage infolge von Ad- oder Desorptionsprozessen wird geringere Bedeutung beigemessen, weil die Meßapparatur der Buchenfläche nach 3-jähriger Betriebszeit zu Beginn dieser Analysen im Gleichgewicht mit der Bodenlösung stehen sollte. Außerdem dürften sich mögliche kurzfristige Verschiebungen während der Gesamtmeßzeit bei einer Bilanzierung über diesen Zeitraum ausgeglichen haben.

Die Wassermengen der Plattenlysimeter (Tab. X - XIII) wurden trotz ihrer eingeschränkten Genauigkeit für Schwermetall-Bilanzen verwendet, zumal die mit exakteren Methoden in parallelen Meßprogrammen ermittelten Sickerwasser-raten für diese Auswertungen noch nicht zur Verfügung standen.

Die Plattenlysimeter der Fichtenfläche lieferten erst ab Februar 1973 Sickerwässer, dann arbeiteten wie auf der Buchenfläche immer drei bis vier Lysimeter einwandfrei. Durch Ausfälle auf dem Buchenstandort liegen für die Tiefe 50 cm nur aus dem ersten Meßjahr Analysen vor, und aus dem gleichen Grund wurden 90 cm-Sickerwässer im zweiten Meßjahr von einer im Rahmen eines Düngungsversuches neu angelegten, unmittelbar benachbarten Anlage benutzt. Diese Düngung auf Kleinparzellen der Buchenfläche B 1 erfolgte im Juni 1973 mit 200 kg/ha K_2O (als KCl , 50er Kali) und 300 kg/ha N (als Kalkammonsalpeter) (KHANNA 1976).

Alle laufend anfallenden Wassermischproben wurden sofort nach Gewinnung in PVC-Bechern tiefgefroren. Fielen in einem Monat mehrere dieser Proben an, wurden sie einzeln analysiert oder später in jeweils aliquoten Mengen für die Analyse vereinigt.

Wenn beispielsweise aus technischen Gründen keine Analysenproben gewonnen werden konnten, wurden für die Bilanzierung in solchen Flüssen die mittleren gewogenen (s. Kap. 3.3.1.) Jahreskonzentrationen zugrunde gelegt. Fehlen in den Tabellen II bis XII für einzelne Monate Angaben der Wassermengen, konnten für diese Termine keine meßbaren Flüsse erfaßt werden.

Im Rahmen von Untersuchungen in einem etwa 45-jährigen Fichtenbestand in Radolfshausen bei Ebergötzen (etwa 10 km östlich von Göttingen) (SCHLATTER 1974) wurden nach dem gleichen methodischen, oben für den Solling beschriebenen Ansatz Schwermetall-Untersuchungen in Freiland- und Bestandesnieder-schlag durchgeführt. Der dort erfaßte Zeitraum läuft von Juli 1972 bis Juli 1973.

3.1.2. Erfassung des Streufalls

Streufallproben wurden auf beiden Standorten in je 16 Streufängen (je $0,5 \text{ m}^2$) gesammelt. Für Schwermetall-Analysen wurden 1974 aus den 16 Proben je zwei Mischproben hergestellt für die Quartale Winter (Jan. - März, nur Fichte), Frühjahr (Apr. - Juni), Sommer (Juli - Sept.) und Herbst (Okt. - Dez.).

3.2. Statistische Auswertungsmethoden

Die statistische Verrechnung und Auswertung der Analysendaten wurde auf der Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen (UNIVAC 1108) durchgeführt.

Die Ermittlung der Ionen-Aktivitäten und Element-Mengen erfolgte mit dem institutseigenen Programm ALIQ (Autor Dr. M. ULRICH).

Korrelationskoeffizienten für die Regressionen Schwermetallkonzentrationen/Wassermengen wurden mit Hilfe des Rechenprogramms BMDO2D (vom Biomedical Department, University of California, Los Angeles) berechnet.

Die varianzanalytische Verrechnung der einzelnen Schwermetall-Flüsse - Ermittlung der Mittelwerte und der Streuungsanteile MQ_I (innerhalb) und MQ_Z (zwischen Terminen) - wurde mit dem Programm BMDO1V durchgeführt. Dieses Programm wurde erweitert um die Ermittlung der Standardabweichungen der Mittelwerte ($S_{\bar{x}}$), des Gesamtmittels und der Variationskoeffizienten.

Mittelwertvergleiche erfolgten mit dem Rechenprogramm PAMV des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt (Autor Dr. F. GEBHARDT).

Bei der statistischen Interpretation bedeuten:

n.s. nicht signifikant

x statistisch signifikant mit Irrtumswahrscheinlichkeit von 5,

xx 1 oder

xxx 0,1 %.

Für die Erstellung von Schwermetall-Bilanzen wurden die einzelnen, monatlichen Element-Mengen als Produkt von Konzentrationen und zugehöriger Wassermenge ermittelt. Die beiden Faktoren anhaftenden Fehler und daraus der des Produkts sind zu berücksichtigen. Wie schon im Kap. 3.1.1. zur Ermittlung der Sickerwasser-Raten erwähnt, standen die in parallelen Meßprogrammen ermittelten exakten Wasser-Flüsse für diese Auswertung noch nicht zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden in Rechnungen der Fehler-Fortpflanzung nur die Fehler der Schwermetall-Analysen eingesetzt. Wegen der relativ großen Schwermetallkonzentrations-Streuungen und der relativ kleinen Wassermengen-Fehler dürften sich die hier angegebenen Fehler für Produkte und Summen nur geringfügig erhöhen.

3.3. Schwermetalle in den Niederschlägen

3.3.1. Freilandniederschläge

Die monatlich ermittelten Schwermetallkonzentrationen in den Freilandniederschlägen sind als Mittelwerte mit den Standardabweichungen der Mittelwerte ($S_{\bar{x}}$) in Tab. II¹⁾ aufgeführt. Den jahreszeitlichen Verlauf veranschaulicht Abb. 3.

¹⁾ mit römischen Ziffern numerierte Tabellen im Anhang.

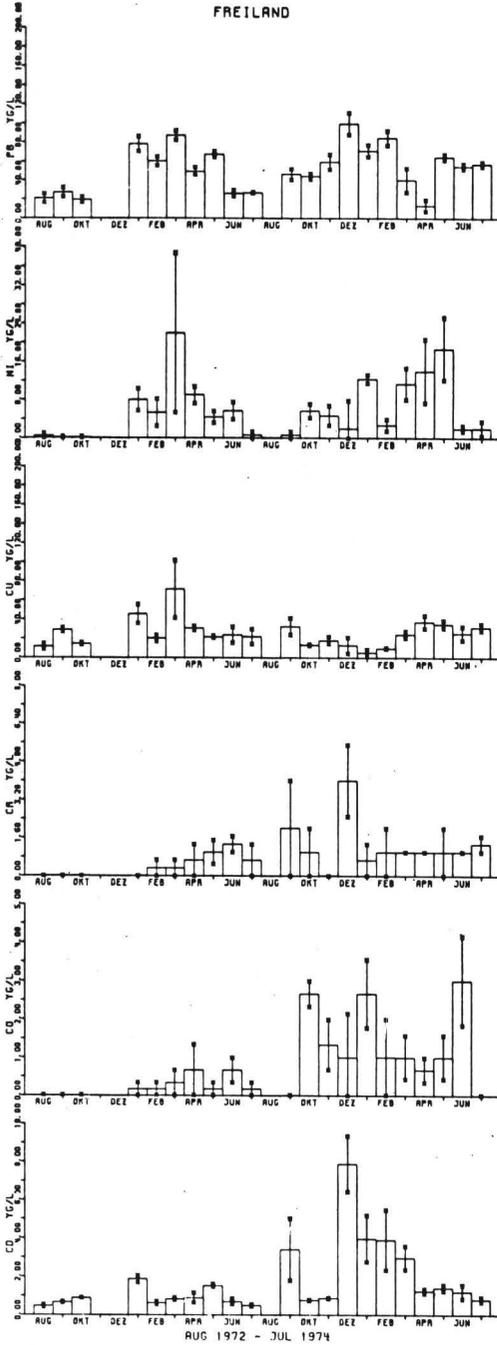


Abb 3: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT ± FEHLER

Die monatlichen Schwankungen sind allgemein nicht sehr groß, zudem sind die Mittelwerte mit teilweise beträchtlichen Streuungsbereichen behaftet. In den Wintermonaten erscheinen im allgemeinen gegenüber den Sommermonaten erhöhte Konzentrationen. Sie können auf Emissionen durch Hausbrand zurückgeführt werden. HEINRICHS (1975) fand für Cadmium und Blei mittlere Gehalte in Steinkohlen von 1,2 bzw. 22 ppm; Erdöl-Gehalte liegen in dem gleichen Bereich. Mittelwertvergleiche zwischen den Schwermetallkonzentrationen der Sommer- (Mai - Okt.) und Winterhalbjahre (Nov. - Apr.) ergaben aber keine absicherbaren Unterschiede, mit Ausnahmen von Pb für die Halbjahre W(inter) 72/73 - S(ommer) 73 (xxx) und W 72/73 - S 74 (xxx), sowie von Cd für W 72/73 - W 73/74 (xx) und W 73/74 - S 74 (xx).

Tab. 14 : Schwermetallkonzentrationen im Freilandniederschlag ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten zwischen (VK_Z) und innerhalb (VK_I) Terminen

	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	10	0,90	0,24	0,44	29,2	5,6	46,6
VK_Z %		49	- ¹⁾	62	48	68	54
VK_I %		23	199	150	64	169	16
1973/74	11	2,1	1,3	1,0	23,4	7,4	53,9
VK_Z %		51	64	-	43	71	34
VK_I %		71	86	149	36	78	21
1972-74	21	1,5	0,79	0,72	26,3	6,5	50,3
VK_Z %		66	102	-	46	68	43
VK_I %		70	112	160	55	121	19
gewogene Mittel	21	1,8	0,89	0,95	23,8	5,4	54,8

1) " - " : $\text{MQ}_I > \text{MQ}_Z$ $(\text{VK}_Z = (\frac{\text{MQ}_Z - \text{MQ}_I}{n_I})^{1/2} \cdot \frac{100}{x})$

Diese im allgemeinen wenig absicherbaren Unterschiede werden von den varianzanalytischen Verrechnungen aller Freiland-Schwermetallkonzentrationen bestätigt durch die hohen Variationskoeffizienten sowohl zwischen wie auch innerhalb Terminen (Tab. 14). Variationskoeffizienten liegen teilweise über 100 %, in einzelnen Fällen (Co, Cr) gilt sogar, daß die Streuung innerhalb von Terminen (Monaten) diejenige zwischen Terminen übersteigt.

Neben der natürlichen Heterogenität der Proben mag eine weitere Erklärung darin liegen, daß hier oft an der Nachweisgrenze gemessen wurde, wo der Fehler (Kap. 2.1.3.) sehr groß ist. Außerdem wird in derartig niedrigen Konzentrationsbereichen die Gefahr und Auswirkung einer möglichen Kontamination einzelner Proben bei der Entnahme oder Behandlung (Herstellung von Monatsmischproben) groß.

Korrelationskoeffizienten für die Regressionen der einzelnen Schwermetallkonzentrationen mit den monatlichen Regenmengen sind nicht signifikant (Tab. XIV). Aus diesem Grund wäre es möglich, für Bilanzen die in Tab. 14 angegebenen Jahresmittel des zweijährigen Meßzeitraumes (1972 - 74) und mittlere Niederschlagsmengen zu verwenden. Dennoch wurden die errechneten Monatsmittel der Konzentrationen mit den jeweiligen Wassermengen zugrunde gelegt. Aus den so ermittelten Schwermetallmengen resultieren für die einzelnen Elemente gewogene Jahresmittel (Tab. 14).

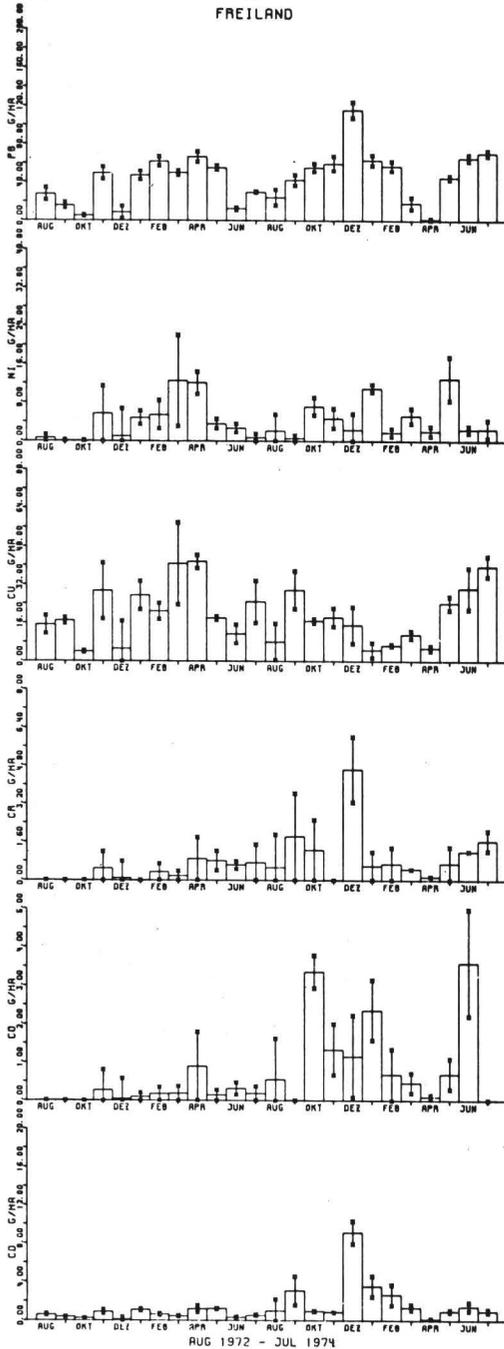
In Tab. 15 sind zum Vergleich die gewogenen Jahresmittel aus Radolfshausen (Monatsmittelwerte in Tab. XV) genannt, sowie die Angaben einiger Autoren, die Analysen der hier betrachteten Elemente in Freilandniederschlägen durchgeführt haben.

Tab. 15 : Gewogene Mittel der Schwermetallkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$) im Solling und in Radolfshausen, sowie Mittelwerte aus Literaturangaben für Freilandniederschlag

Standort	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Solling</u>	21	1,8	0,89	0,95	23,8	5,4	54,8
Radolfshausen	13	3,1	0,60	1,3	62,0	36,6	15,6
<u>Literatur</u>							
Göttingen (RUPPERT 1975)	2	0,5	-	-	6,8	-	5,4
Schweden (SÖDERLUND 1975)	?	0,3	0,02	0,2	7	5	10
USA (SCHLESINGER et al. 1974)	5	0,6	-	-	-	-	13,4
England (PEIRSON et al. 1973)	12	17,7	0,25	2,9	23	6	39
USA (LAZARUS et al. 1970)	7	-	-	-	21	4,3	34
UdSSR (DROZDOVA und MAKHON'KO (1970)	?	-	-	-	-	4,0	5,5

Die Ergebnisse der verschiedenen Standorte sind mit Einschränkung vergleichbar, sie streuen beträchtlich, was aus lokaler und regionaler Heterogenität erklärt werden muß. Im Solling erscheinen die Bleikonzentrationen besonders hoch, während in Radolfshausen gegenüber den Solling- und den Literaturdaten hohe Nickel- und Kupfergehalte auffallen.

Die monatlichen Schwermetallmengen im Freilandniederschlag, berechnet aus den Konzentrationen und dazu gehörenden Wassermengen, sind in Abb. 4 mit ihren Fehlern dargestellt. Der jahreszeitliche Verlauf ähnelt sehr dem der Konzentrationen (Abb. 3). Damit kommt zum Ausdruck, daß sich Konzentrations-



RUG 1972 - JUL 1974

Abb 4: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT ± FEHLER

schwankungen zwischen Monaten stärker auf die Schwermetallmengen auswirken als Schwankungen der Wassermengen. Unterschiede zwischen Winter- und Sommerhalbjahren, die bei der Betrachtung der Konzentrationen im allgemeinen nicht signifikant waren (Ausnahmen Cd und Pb), werden hier noch geringer und sind für Cd- und Pb-Mengen nicht mehr statistisch nachweisbar. Nur bei Kupfer sind die höheren Mengen im Winterhalbjahr 72/73 und die im Winter 73/74 erstaunlich niedrigen Mengen gegenüber denen der Sommermonate signifikant (xx) verschieden. Varianzanalytische Verrechnungen aller Freiland-Schwermetallmengen erklären diese nicht abzusichernden Unterschiede (Ausnahme Cu) durch hohe Variationskoeffizienten zwischen und auch innerhalb Terminen. Die Variationskoeffizienten gleichen in der Größenordnung sehr stark denen der Konzentrationen (Tab. 14), aus denen sie ja resultieren (s. Kap. 3.2.) und sich nur durch unterschiedliche Gewichtung über die jeweiligen Wassermengen geringfügig verändern. Wie dort darauf hingewiesen, gilt auch hier, daß die Variationskoeffizienten oft über 100 % liegen und auch die Streuung innerhalb von Terminen diejenige zwischen Terminen übertrifft. Die einzelnen Daten brauchen hier deshalb nicht angeführt zu werden.

In Tab. 16 sind die jährlichen Schwermetallmengen im Freilandniederschlag vom Solling und von Radolfshausen angegeben und Literaturdaten gegenübergestellt. Die Angaben nach RUPPERT (1975) und LAZRUS et al. (1970) wurden aus Daten für einige Monate hochgerechnet auf g/ha/Jahr. Resultierend aus den vergleichsweise hohen Konzentrationen (Tab. 15) fallen hier hohe Werte im Solling gegenüber Radolfshausen und Göttingen für Cu und besonders Pb auf. Beim Vergleich Solling/Radolfshausen besteht gute Übereinstimmung bei Cd, Cr und Cu; Unterschiede bei Co sind wegen der oben erwähnten Meßprobleme nahe der Nachweisgrenze unsicher; die Unterschiede bei Pb und Ni sind schwer interpretierbar.

Tab. 16 : Schwermetallmengen im Freilandniederschlag
(g/ha/Jahr)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Solling</u>	17,1	8,4	9,0	233	52	527
Radolfshausen	16,1	2,8	7,2	308	203	85
<u>Literatur</u>						
Göttingen (RUPPERT 1975)	3,9	-	-	106	-	232
USA (IBP) (HENDERSON et al. 1975)	159	-	40,5	221	104	244
USA (LAZRUS et al. 1970)	-	-	-	173	32	239
Elfenbeinküste (MATHIEU 1972)						
Amitioro	-	-	13,0	26	10	-
Loseriege	-	-	16,0	31	16	-

Aus dem IBP-Projekt Walker Branch in den USA geben HENDERSON et al. (1975) gegenüber den eigenen Daten höhere Werte für Cd und auch für Cr und Ni an. LAZRUS et al. (1970) zeigen mit mehreren Meßplätzen in den USA ein Ost-West-Gefälle in diesem Land für die Elementmengen Pb, Cu und Ni im Niederschlagswasser. Ihre angegebenen mittleren Gehalte (Tab. 16) liegen alle unter den eigenen Ergebnissen.

Die geringe Anzahl solcher Untersuchungen, die zudem in Gebieten mit unterschiedlicher Belastung (Industrie-, Großstadt-, Autostraßennähe) durchgeführt wurden, lassen allerdings einen Vergleich der Ergebnisse nur beschränkt zu, insbesondere weil die Anzahl der untersuchten Proben und die erfaßten Zeiträume stark variieren.

Mit Ausnahme der im Vergleich zu Radolfshausen hohen Bleimengen dürften die angegebenen jährlichen Schwermetallmengen im Freilandniederschlag des Reinluftgebietes Solling die atmosphärische Grundbelastung des mitteleuropäischen Raumes darstellen.

3.3.2. Niederschläge des Buchenbestandes

Alle monatlichen Schwermetallkonzentrationen der Buchen-Bestandesniederschläge sind in Tab. III für Kronentraufe und in Tab. IV für Stammablauf angegeben. Den jahreszeitlichen Verlauf veranschaulichen die Abbildungen 5 und 5a. Die monatlichen Schwankungen der Mittelwerte sind teilweise beträchtlich, zeigen aber in Kronentraufe und Stammablauf nicht immer einheitliche Tendenz. Die Konzentrationen im Stammablauf sind für alle Elemente grundsätzlich höher als die in der Kronentraufe (vgl. Jahresmittel in Tab. 17 und 18). Diese Unterschiede verlieren bei einer Bilanzierung der Element-Mengen allerdings infolge der geringeren Wassermengen im Stammablauf an Bedeutung.

Tab. 17 : Schwermetallkonzentrationen in der Buchen-Kronentraufe ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten VK_Z und VK_I

	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	11	1,6	0,6	1,6	25	3,0	30
VK_Z %		56	46	98	41	108	61
VK_I %		25	132	111	19	96	46
1973/74	11	4,1	1,0	1,6	25	6,0	40
VK_Z %		100	85	58	56	55	82
VK_I %		75	73	66	35	86	23
1972-74	22	2,8	0,8	1,6	25	4,5	35
VK_Z %		111	80	78	48	77	75
VK_I %		78	95	92	28	93	33
gewogene Mittel	22	2,9	0,8	1,5	24	4,3	37

B1 KATRF

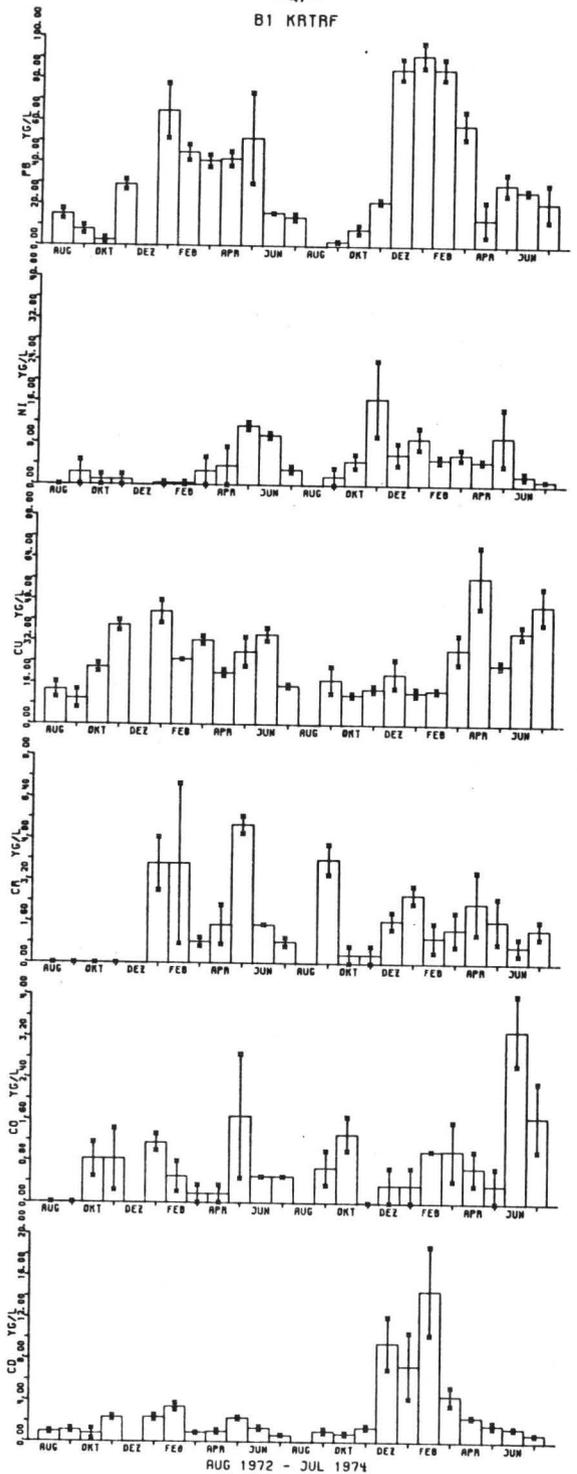


Abb. 5: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT ± FEHLER

B1 ST-ABLAUF

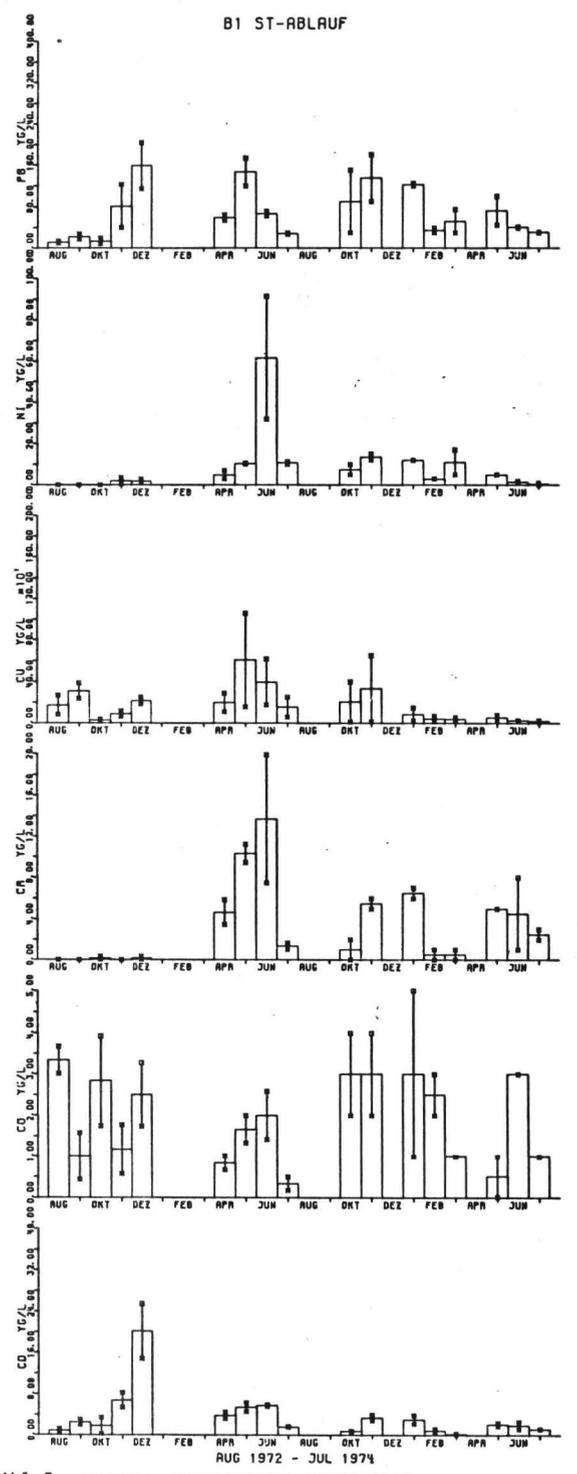


Abb. 5a: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT ± FEHLER

Tab. 18 : Schwermetallkonzentrationen im Buchen-Stammablauf ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten VK_Z und VK_I

	Erfafte Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	9	5,4	1,7	3,4	243	10	66
VK_Z %		102	47	140	-	168	78
VK_I %		62	58	109	127	169	59
1973/74	8	1,7	2,1	3,3	102	6,8	72
VK_Z %		61	29	62	-	65	38
VK_I %		38	60	59	186	50	57
1972-74	17	4,1	1,9	3,3	190	8,9	68
VK_Z %		114	40	116	-	143	61
VK_I %		70	58	97	146	162	58
gewogene Mittel	17	2,9	1,8	3,2	171	6,9	6,7

(" - " s. Tab. 14)

Durch die hohen Variationskoeffizienten sind die angesprochenen Unterschiede zwischen Kronentraufe und Stammablauf bei einem Vergleich von Halbjahren für die einzelnen Elemente, von einigen Fällen abgesehen, nicht signifikant nachweisbar. Die Ausnahmen sind bei dem Vergleich von insgesamt vier Halbjahren derart auf einzelne Vergleiche und wenige Elemente beschränkt, daß sie keine element- oder terminspezifische Tendenz erkennen lassen.

Diese Aussage gilt verstärkt für einen Vergleich von Elementen des Stammablaufs zwischen Halbjahren.

Dagegen bestehen Signifikanzen bei einem Vergleich der Schwermetallkonzentrationen von Sommer- und Winterhalbjahren (belaubt - unbelaubt) in der Kronentraufe stets bei Blei (xxx), nicht in allen Fällen bei Cadmium und nur vereinzelt bei den anderen Elementen. Diese Tendenzen sind in der Abb. 5 erkennbar.

Gegenüber den Freilandniederschlägen (Tab. 14) liegen die Konzentrationen in den Buchen-Bestandesniederschlägen mit Ausnahme von Ni und Pb (Kronentraufe) teilweise beträchtlich höher. Infolge der hohen Variationskoeffizienten gilt wiederum, daß diese Unterschiede nur in einzelnen Fällen signifikant sind. Diese Unterschiede lassen kein elementabhängiges oder jahreszeitlich saisonales Verhalten erkennen.

Die im Vergleich zu Freiland niedrigeren Ni- und Pb-Konzentrationen müssen auf Ausfällungen schwerer löslicher Verbindungen auf den Blatt- und Rindenoberflächen zurückgeführt werden. Eine Landstraße nahe der Freilandentnahmestelle "Wiese" dürfte möglicherweise überhöhte Pb-Gehalte dort nach Pb-Untersuchungen in Abhängigkeit von Autostraßen-Nähe (viele Autoren, s. Kap. 1.2.) nicht erklären.

Die aus den Konzentrationen und Wassermengen resultierenden Schwermetallmengen im Buchen-Bestandesniederschlag sind für die erfaßten Monate in den Abbildungen 6 und 6a dargestellt. Diese Darstellungen spiegeln in starken Maßen den Verlauf der Konzentrationen (Abb. 5 und 5a) wider. Damit bestätigt sich hier die für Freilandniederschläge getroffene Aussage, daß sich die monatlichen Schwankungen aus den Konzentrationsunterschieden und weniger aus Unterschieden in den Wassermengen ergeben. Wegen der hohen Variationskoeffizienten der Konzentrationsmittelwerte (Tab. 17 und 18) liegen die Variationskoeffizienten hier in der gleichen Größenordnung und machen damit Unterschiede in den Mengen zwischen Kronentraufe und Stammablauf einerseits und Freiland andererseits, sowie auch innerhalb der Bestandesniederschläge meistens nicht statistisch ab-sicherbar. Die Bleimengen in der Kronentraufe der Winterhalbjahre und die Cadmiummengen des Winters 73/74 liegen nachweisbar (xx) über denen der Sommerhalbjahre. Ansonsten lassen die Unterschiede kein elementabhängiges oder jahreszeitlich saisonales Verhalten erkennen.

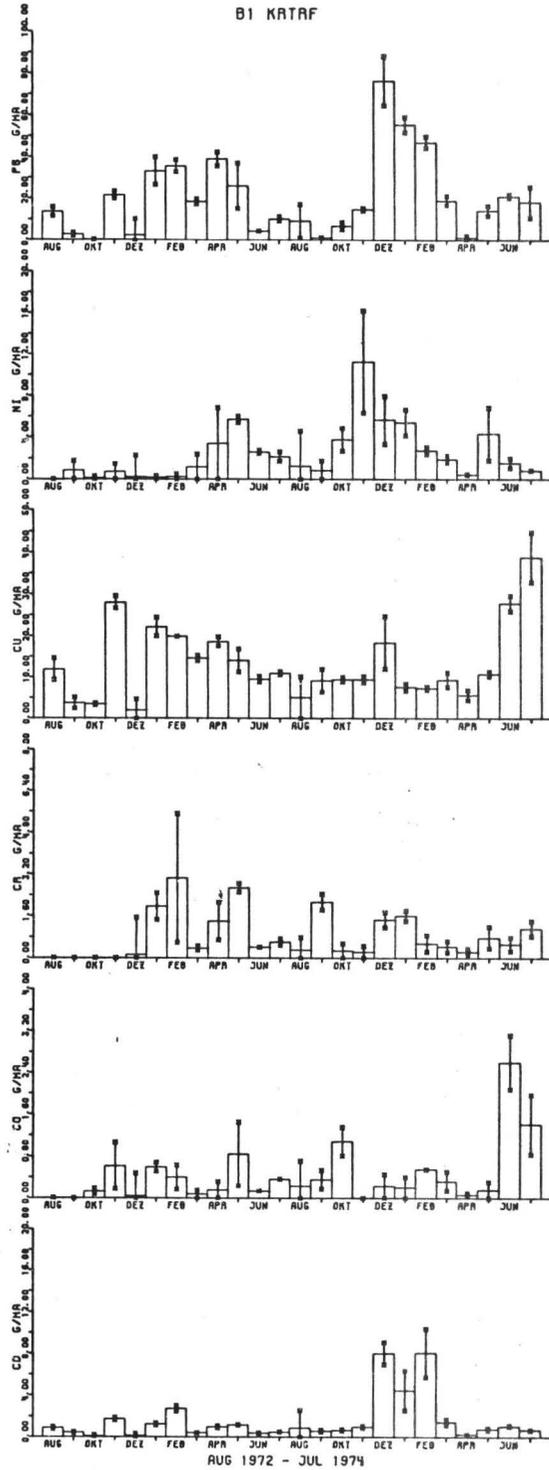


Abb 6: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT ± FEHLER

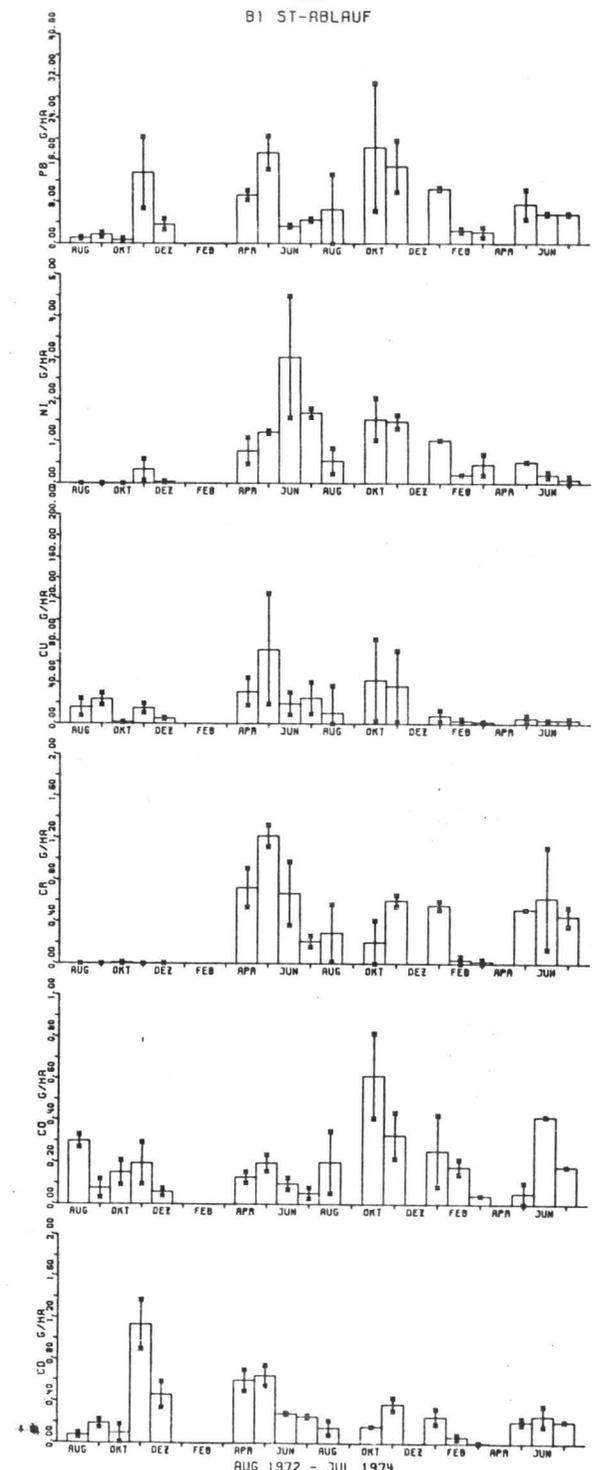


Abb 6a: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT ± FEHLER

Bei einer Gegenüberstellung der Elementmengen von Kronentraufe und Stammablauf in den Abb. 6 und 6a sei auf den bei Stammablauf weiteren Ordinatenmaßstab (Ausnahme Cu) hingewiesen.

Die sich aus dem 24-monatigen Meßzeitraum ergebenden Schwermetallmengen betragen (g/ha/Jahr):

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Kronentraufe	19,2	5,3	10,1	159	28,9	245
Stammablauf	2,7	1,8	3,1	161	6,6	64
Σ	21,9	7,1	13,2	320	35,5	309

Die angegebenen jährlichen Schwermetallsummen im Buchen-Bestandesniederschlag zeigen mit Ausnahme von Ni und Pb eine Erhöhung gegenüber dem Freiland-Input (Tab. 16) an. Neben möglichem internen Bestandesumsatz (turnover) ist diese Erhöhung eine Folge der Luftfilterwirkung des Bestandes, wie sie für Makroelemente nachgewiesen wurde (MAYER und ULRICH 1974). Die Filterung ist auf die Deposition bzw. Adsorption schwermetallhaltiger Feinstäube und Aerosole auf Blatt- und Rindenoberflächen zurückzuführen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Gegenüberstellung von Freiland- und Bestandes-Schwermetallinput in Bestandesinput zusätzlich zu den hier genannten Schwermetallen in der wässrigen Phase ungelöste Anteile berücksichtigt werden müssen, die auf oder in den Blättern festgehalten werden (s. Kap. 3.4. und 3.6.).

3.3.3. Niederschläge des Fichtenbestandes

Die Schwermetallkonzentrationen in der Fichten-Kronentraufe - Monatsmittelwerte in Tab. V - liegen deutlich sowohl über denen des Buchenbestandes als auch vor allem über denen des

Freilandniederschlag. Das bringen besonders die über die jeweiligen Wassermengen gewogenen Mittelwerte zum Ausdruck.

Tab. 19 : Schwermetallkonzentrationen in der Fichten-Kronentraufe ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten VK_Z und VK_I

	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	11	3,6	2,0	2,1	48	4,8	46
VK_Z %		58	40	122	47	+	33
VK_I %		36	223	82	120	133	28
1973/74	11	3,6	1,7	5,8	44	11	73
VK_Z %		39	70	38	72	129	26
VK_I %		26	60	22	48	59	16
1972-74	22	3,6	1,9	3,9	46	7,9	59
VK_Z %		48	49	76	57	37	36
VK_I %		31	173	38	94	81	20
gewogene Mittel	22	3,2	1,9	3,4	39	7,2	59

Obwohl die Monatsmittelwerte (Abb. 7) nicht so stark schwanken wie die der übrigen Niederschläge, zeigt Tab. 19 dennoch, daß die Streuungen sowohl innerhalb als auch zwischen Terminen hohe Variationskoeffizienten ergeben. Das erklärt, daß die oben erwähnten Konzentrations-Unterschiede gegenüber Freiland und Buche im allgemeinen wieder nicht signifikant sind, so wie es in den vorausgehenden Kapiteln erläutert wurde.

Der in Abb. 7 erkennbare Konzentrationsanstieg in den Wintermonaten 1973/74 gegenüber Sommer 73 ist für Pb (xxx) und Ni (xx) signifikant.

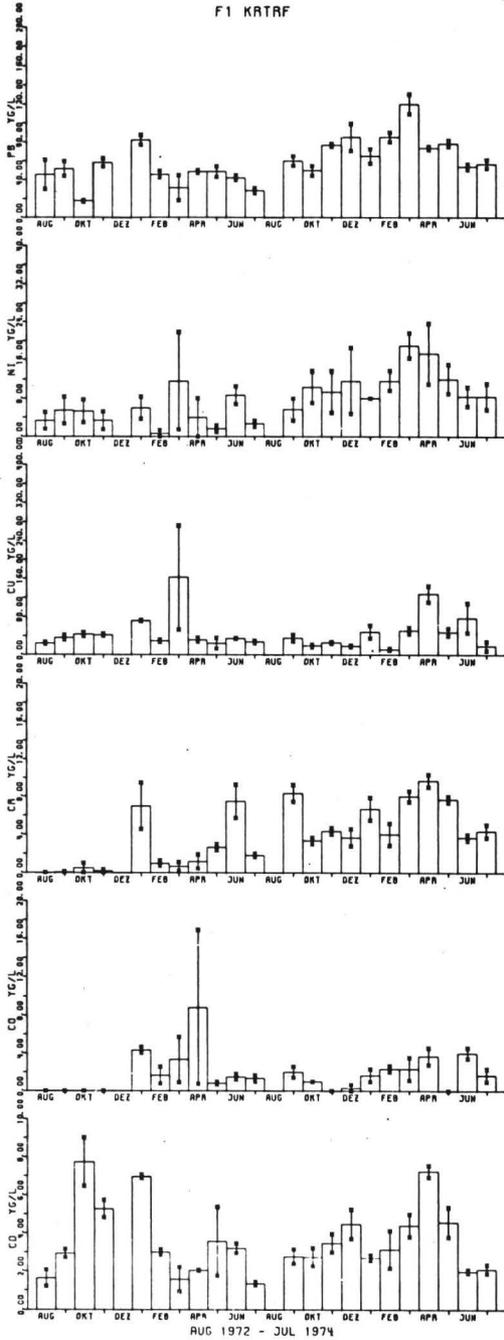


Abb. 7: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT \pm FEHLER

Eine Gegenüberstellung der über die jeweiligen Wassermengen gewogenen Schwermetallkonzentrationen in der Fichtenkronentraufe des Sollings (Tab. 19) und von Radolfshausen (Monatsmittelwerte in Tab. XVI) zeigt für alle Elemente, ausgenommen Pb, fast übereinstimmende Ergebnisse ($\mu\text{g/l}$):

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Solling	3,2	1,9	3,4	39	7,2	59
Radolfshausen	3,0	1,2	3,2	45	6,3	22

Bei einem Vergleich dieser gewogenen Konzentrationen mit denen in den Freilandniederschlägen (Tab. 15, S. 42) deuten die Konzentrationserhöhungen aller Elemente im Solling eine Luftfilterung des Fichtenbestandes an. Diese Aussage gilt in Radolfshausen nur für die Elemente Co, Cr und Pb. Die Betrachtung der Schwermetallmengen in der Kronentraufe der Fichtenbestände (g/ha/Jahr)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Solling	21,5	12,8	23,2	268	49,4	400
Radolfshausen	9,2	3,7	10,1	134	19,5	67

läßt im Vergleich zu den Mengen im Freilandniederschlag (Tab. 16, S. 45) eine Luftfilterung nicht für alle Elemente erkennen. Allerdings kann eine mögliche Luftfilterung des Bestandes, wie oben erläutert, erst aus einem Vergleich des gesamten Bestandesinputs (einschließlich der Schwermetalle im Streufall) erkannt werden. Hierauf wird in Kap. 3.6. eingegangen.

Den jahreszeitlichen Verlauf der einzelnen Monatsmittelwerte für die Schwermetallmengen in der Fichtenkronentraufe des Sollings veranschaulicht Abb. 8. Wegen infolge hoher Variationskoeffizienten schwach abzusichernder Unterschiede zwischen Halbjahren einerseits und andererseits zwischen Fichten-, Buchenbestandes- und Freilandniederschläge gilt auch hier, daß element- oder jahreszeitlich spezifisches Verhalten nicht deutlich erkennbar wird.

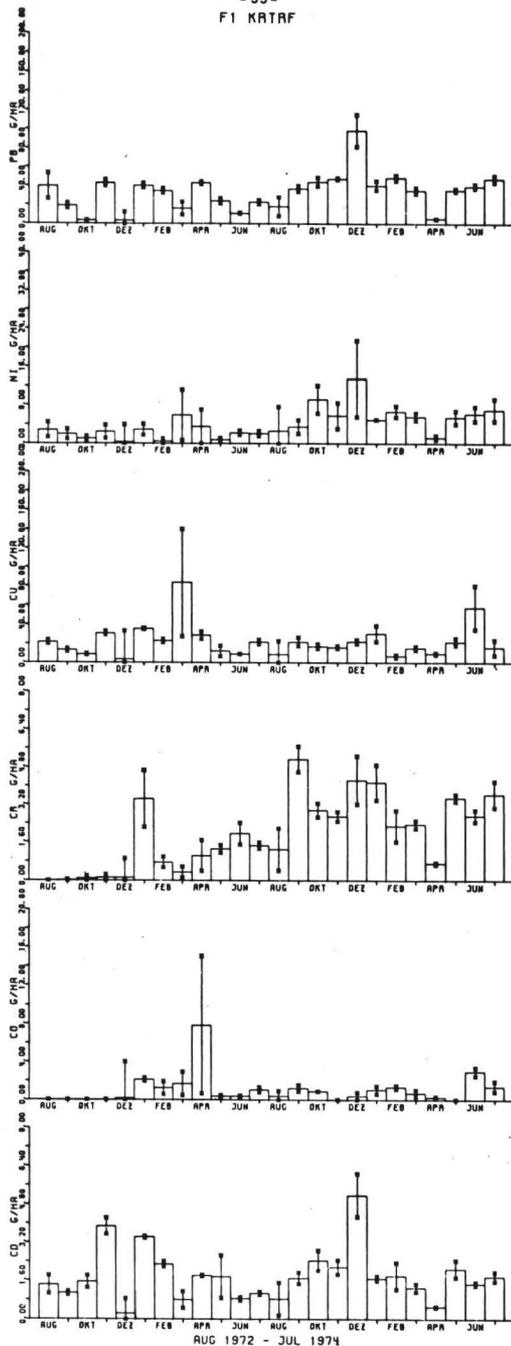


Abb. 8: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT ± FEHLER

3.4. Schwermetalle im Streufall

Der Streufall auf dem Boden stellt quantitativ mit jährlich im Solling etwa 3 000 kg/ha Buchen- und 3 400 kg/ha Fichtenstreu (ULRICH et al. 1974) gegenüber dem Wasserinput von etwa 10^7 kg/ha eine geringe Menge dar. Dennoch verdient dieser für Biomasse und Bioelemente bedeutungsvolle Fluß auch für den Schwermetall-Input Beachtung, wenn er hohe Schwermetallgehalte aufweist. Neben einer Aufnahme der Schwermetalle durch die Wurzeln und dem Transport in die Blätter bzw. Nadeln ist eine Anreicherung dieser Elemente durch die oben erwähnten Adsorptionsprozesse schwermetallhaltiger Feinstäube und Aerosole möglich. Lösliche Anteile können mit dem Niederschlagswasser abgewaschen werden und zu der Erhöhung der Schwermetallkonzentrationen im Bestandesniederschlag führen, wie in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt wurde. Ungelöste Bestandteile gelangen mit dem Streufall auf den Boden. Nach RUPPERT (1975) beträgt der Anteil vom Schwermetall-Input gelöst in Niederschlägen gegenüber dem Gesamtinput einschließlich fester Partikel für die Elemente Cd, Cu und Pb nur 91, 49 und 17 %, HENDERSON et al. (1975) geben für diese Elemente <95.5, 97.7 und <66.9, sowie für Cr 79.4 % an.

3.4.1. Streufall des Buchenbestandes

Die Schwermetallgehalte im Buchenstreufall sind in Tab. 20 zusammengestellt. Die saisonalen Unterschiede der Gehalte in der Streu sind teilweise beträchtlich und sind durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung (im Frühjahr beispielsweise hoher Anteil Knospenschuppen) bedingt. Diese Unterschiede sind für die Makroelemente bekannt (PAVLOV 1972).

Tab. 20 : Schwermetallgehalte des Streufalles 1974 (mg/kg Trockensubstanz), Mittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Zeitraum	Streufall kg/ha	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
<u>Buche</u>													
Apr - Jun	324	1,79	,71	1,16	,62	6,60	1,10	72,5	6,7	5,90	1,00	5,10	,90
Jul - Sep	459	,89	,38	1,49	,27	1,46	,10	37,8	10,6	4,30	,32	4,80	1,60
Okt - Dez	3106	1,20	,61	1,57	,06	1,54	,24	21,8	2,1	4,20	,34	2,90	,10
Mittel (arith.)		1,30	,32	1,39	,22	3,21	,81	44,0	7,44	4,80	,41	4,23	,63
Mittel (gew.)	3889	1,21		1,53		1,95		27,9		4,35		3,31	
<u>Fichte</u>													
Jan - Mär	374	1,29	,65	,93	,06	1,68	,18	1,55	,44	3,10	,24	5,20	1,70
Apr - Jun	1066	,62	,10	,68	,01	,98	,12	2,41	,50	3,10	,11	2,60	0,45
Jul - Sep	683	1,23	,61	,45	,03	2,03	,33	3,55	,72	3,03	,07	6,20	0,90
Okt - Dez	288	,42	,03	,53	,03	2,10	,19	2,49	,62	2,65	,09	3,65	0,25
Mittel (arith.)		,89	,23	,66	,05	1,69	,15	2,50	,32	2,95	,08	4,41	0,57
Mittel (gew.)	2411	,87		,64		1,52		2,61		3,03		4,15	

Für die Bilanzierung wurden wie bei den Wasserflüssen die den Quartalsmittelwerten entsprechenden Streufallmengen (Tab. 20) zugrunde gelegt.

Die angegebenen Standardabweichungen resultieren aus den Streuungen der Proben- und Analysenwiederholungen. Die mögliche Beeinträchtigung der Ergebnisse durch systematische Analysenfehler wurden in Kap. 2.4. erörtert. Die dort erwähnten Autoren nennen Schwermetallgehalte in vergleichbaren Proben, die die hier angegebenen Daten eher als zu niedrig erscheinen lassen.

Aus den in Tab. 20 angegebenen Streufallmengen und den Gehalten ergeben sich folgende Schwermetallmengen im Buchenstreufall (g/ha/Jahr):

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
4,7	5,9	7,6	109	16,9	12,9

3.4.2. Streufall des Fichtenbestandes

Die Schwermetallgehalte des Fichtenstreufalls liegen für alle Elemente unter denen der Buchenstreu, was bei einem Vergleich der durchschnittlichen Gehalte (Tab. 20) zu erkennen ist.

Die Quartalswerte für die Fichtenstreu zeigen nicht die hohen saisonalen Gehaltsschwankungen wie die der Buchenstreu, was auf das höhere Alter und dadurch bedingte gleichartigere Zusammensetzung dieser Streu zurückzuführen ist. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationen der einzelnen Quartale sind für alle Elemente nicht signifikant. PAVLOV (1972) stellt für die Makroelemente im Fichtenstreufall - im Gegensatz zum Buchenstreufall - nur schwach signifikante Unterschiede fest.

Auf die bei der Interpretation der Buchenstreu-Daten erwähnte Beeinträchtigung der Ergebnisse durch analytische Probleme sei auch hier hingewiesen. Ebenso gilt für diese Fichtenstreu-Angaben, daß sie im Vergleich mit Literaturdaten nicht hoch (Cu!) erscheinen und die hieraus in eine Bilanz eingehende Elementmenge eher zu niedrig sein dürfte.

Dieser Effekt wird bei der Ermittlung des Schwermetall-Inputs mit dem Fichtenstreufall noch verstärkt durch die im Meßjahr 1974 niedrige Streufallmenge. Gegenüber dem langjährigen Mittel von 3393 kg/ha dieser Fichtenfläche (ULRICH et al. 1974) wurden 1974 nur 2411 kg/ha ermittelt. Aus diesen Daten resultieren die folgenden Schwermetallmengen im Fichtenstreufall (g/ha/Jahr):

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
2,1	1,5	3,7	6,3	7,3	10,0

Ob mit zunehmendem Alter der Nadeln (im Streufall etwa dreijährig) eine Erhöhung der Schwermetallgehalte eintritt, ließen Untersuchungen halbjähriger Nadeln (im Herbst geerntet) nicht erkennen. Die gefundenen mittleren Gehalte aus zwei Mischproben dieser Nadeln

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	
0,8	1,8	0,5	1,8	4,8	4,9	mg/kg
0,0	0,2	0,1	0,5	0,3	1,7	$S_{\bar{x}}$

liegen für Kobalt und Nickel sogar über den in Tab. 20 genannten Mittelwerten der etwa dreijährigen Streufall-Nadeln.

3.5. Schwermetalle in Sickerwässern

Für Input/Output-Bilanzen interessieren von den Sickerwässern diejenigen, die unterhalb des durchwurzelter Bereichs das betrachtete System verlassen (90 - 100 cm Tiefe). Die zusätzlich erfaßten Sickerwässer aus der Humusauflage (aus Trichterlysimetern unter vorher ausgestochener und unter ungestörter Humusdecke) sowie aus 50 cm Mineralbodentiefe sind für die Deutung von Transport- und Bindungsprozessen im Boden wichtig.

3.5.1. Sickerwasser des Buchenbestandes

Die Schwermetallkonzentrationen in den Humussickerwässern des Buchenbestandes unter vorher ausgestochener (ohne Wurzeln) und ungestörter Humusauflage sind in Tab. VI und VII als Monatsmittelwerte angegeben. Die Jahresmittel zeigen teilweise beträchtliche Unterschiede, im allgemeinen liegen die Konzentrationen der Proben aus den Trichtern ohne Wurzeln über denen mit Wurzeln. Diese Unterschiede verringern sich, wenn die Konzentrationen mit den stark differierenden Wassermengen (s. Kap. 3.1.1.) jeweils gewogen werden ($\mu\text{g/l}$):

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
ohne Wurzeln	4,3	1,3	3,6	26	2,9	56,6
mit Wurzeln	5,0	4,0	2,0	32	6,5	17,8

Da die Humussickerwässer durch gelöste organische Bestandteile nicht immer farblos waren, worauf schon im Kap. 2.2. hingewiesen wurde, sind Verfälschungen der Ergebnisse durch mögliche systematische Analysenfehler nicht auszuschließen. Diese Einschränkung für diese Daten spielt allerdings bei einer Input/Output-Bilanz der Schwermetalle im Boden keine Rolle.

Die Sickerwässer in 50 cm Tiefe konnten nur im ersten Meßjahr erfaßt werden (Tab. X). Die auffällig hohen Cu-Konzentrationen resultieren aus in die Lysimeterplatten eingebauten Kupferröhrchen (MAYER 1971) und machen diese Werte für Bilanzen und weitere Interpretationen unbrauchbar.

Die gewogenen, mittleren Schwermetallkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$)

Cd	Co	Cr	Ni	Pb
1,8	7,0	0,3	0,8	3,7

liegen mit Ausnahme von Kobalt deutlich unter denen der Humussickerwässer.

Die monatlichen Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser-Output (90 - 100 cm Tiefe) sind in Tab. XI aufgeführt und werden in Abb. 9 in ihrem zeitlichen Verlauf dargestellt.

Wegen Ausfalls der Lysimeterplatten nach dem ersten Meßjahr wurden dann Wässer (aus 75 - 90 cm Mineralbodentiefe) einer neuen Versuchsanordnung von einer unmittelbar benachbarten, gedüngten Parzelle in demselben Buchenbestand (s. Kap. 3.1.1.) für die Schwermetallanalysen benutzt. Die Verfälschung der Kupfer-Ergebnisse wurde dadurch ausgeschaltet, was in Abb. 9 deutlich erkennbar ist. Ebenso ist dieser Abbildung zu entnehmen, daß die Konzentrationen aller anderen Elemente im zweiten Meßjahr über denen des ersten Jahres liegen, was auch die Jahresmittel in Tab. 21 trotz hoher Variationskoeffizienten - insbesondere innerhalb von Terminen - zum Ausdruck bringen.

Dieser Konzentrationsanstieg ist auf die im Juni 1973 erfolgte Düngung zurückzuführen. Infolge der leichten pH-Senkung durch die Düngung steigt die Löslichkeit schwerer löslicher Schwermetallverbindungen, außerdem erfolgt durch die zugeführten Salze ein Kationenaustausch der sorbierten Schwermetalle. Diese Effekte sind für Schwermetalle von mehreren Autoren beobachtet und beschrieben worden (LINDSAY 1972, LAGERWERFF und BROWER 1972, 1973, McLAREN und CRAWFORD 1973, HAHNE und KROONTJE 1973, HILDEBRAND 1974, FASSBENDER und SEEKAMP 1976) und werden in Kap. 5 ausführlich behandelt.

BI LYS-100CM

BI, GED LY-75

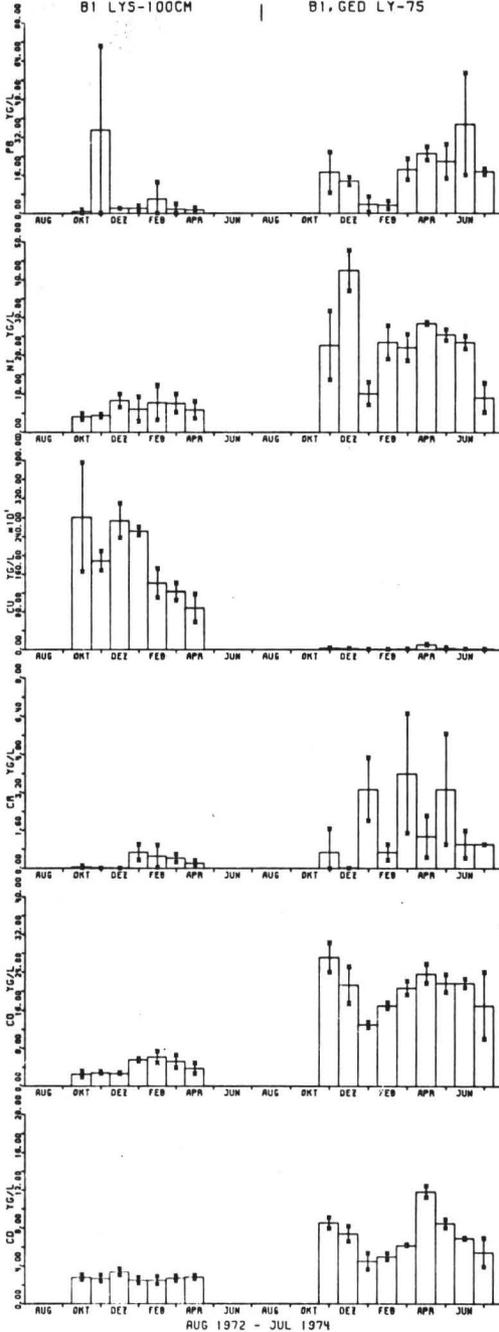


Abb. 9: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT ± FOLGEN

KHANNA (1976) stellt in den untersuchten Proben dieselben Tendenzen für andere Elemente fest. Nach der Düngung steigen in den Sickerwässern und in Gleichgewichtsbodenlösungen besonders die Mangan-, Eisen-, Aluminium- und Wasserstoff-Konzentrationen, was zu einem verstärkten Austrag dieser Elemente mit dem Sickerwasser führt.

Tab. 21 : Schwermetallkonzentrationen im Buchensickerwasser (Boden-Output) ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten VK_Z und VK_I

	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	9	2,7	4,3	0,3		6,4	5,7
VK_Z ‰		-	27	91		-	58
VK_I ‰		18	38	116		62	328
gewogene Mittel	9	3,0	4,3	0,3		7,4	7,6
1973/74	11	7,4	21,6	1,5	27,6	22,8	17,4
VK_Z ‰		27	18	46	98	35	43
VK_I ‰		15	22	136	46	30	75
gewogene Mittel	11	6,4	19,5	1,9	14,4	23,8	13,5

" - " s. Tab. 14

Den im zweiten Meßjahr erhöhten Schwermetall-Output bringt die Darstellung der monatlichen Elementmengen in Abb. 10 zum Ausdruck. Die jährlichen Schwermetallmengen (g/ha/Jahr)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
1972/73	5,4	7,7	0,6		13,2	13,7
1973/74	75,8	232,0	22,9	176	283,2	161,1

unterscheiden sich bei allen Elementen signifikant (xxx).

B1 LYS-100CM

B1, GED LY-75

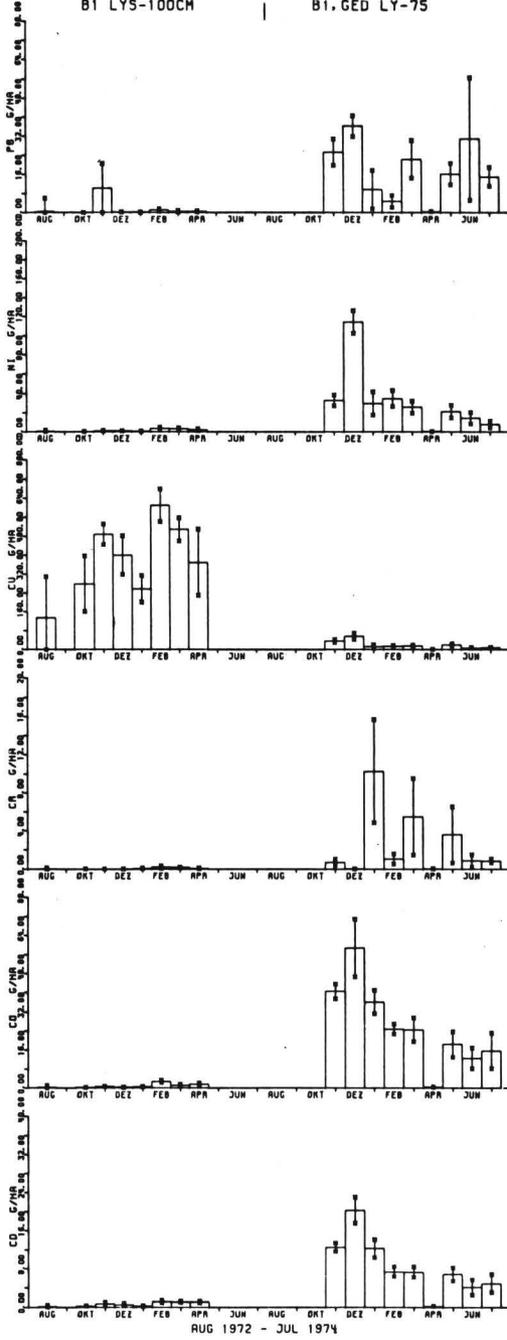


Abb. 10: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT ± FEHLER

Wegen des Düngungseffektes werden für die Bilanzierung nur die Daten des ersten Jahres von der unbehandelten Fläche benutzt. Da aus diesem Jahr die Kupferwerte nicht brauchbar sind, werden sie allerdings durch die des zweiten Jahres ersetzt, obwohl dadurch - wie aus den Daten der übrigen Schwermetalle geschlossen werden kann - ein höherer Output erwartet werden muß als tatsächlich auf der unbehandelten Fläche stattgefunden hat.

3.5.2. Sickerwasser des Fichtenbestandes

Die Monatsmittelwerte der Schwermetallkonzentrationen in den Humussickerwässern des Fichtenbestandes sind für die beiden Entnahmearten in Tab. VIII (Lysimeter ohne Wurzeln) und IX zusammengestellt.

Wie bei den Humussickerwässern der Buchenfläche zeigen die Konzentrationen unter vorher ausgestochener und ungestörter Humusauflage große Unterschiede, was in den gewogenen mittleren Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
ohne Wurzeln	4,3	3,3	2,9	31,8	7,1	29,5
mit Wurzeln	7,5	10,7	4,7	36,5	15,4	35,7

zum Ausdruck kommt. Die höheren Gehalte in den Sickerwässern unter ungestörter Humusauflage ergeben wegen der in diesen Trichtern niedrigeren Wassermengen (s. Kap. 3.1.1.) allerdings geringere Schwermetallmengen als in Sickerwässern unter vorher ausgestochener Humusauflage. Auf die verminderte Genauigkeit durch Störung der Analysen in diesen Wässern wurde im vorigen Kapitel hingewiesen.

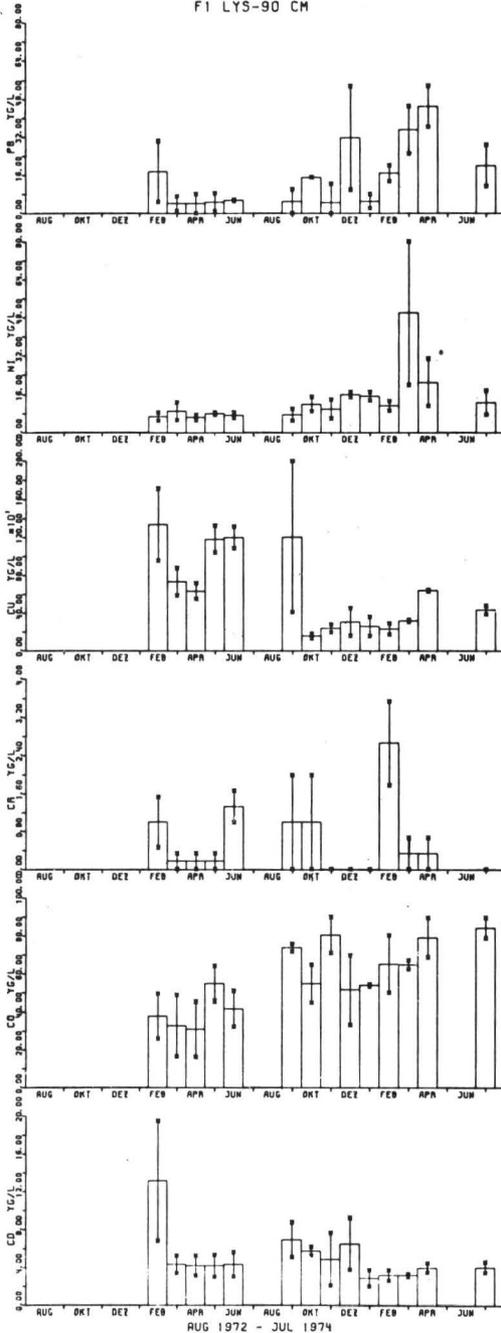


Abb. 11: SOLLING SCHWERMETALL-KONZENTRAT. MITTELWERTE MIT ± FEHLER

Die Sickerwässer des Mineralbodens unter Fichte in 50 und 90 cm Tiefe konnten erst ab Februar 1973 erfaßt werden (Tab. XII und XIII). Da die Sickerwasserraten in den vorausgegangenen Monaten nicht bekannt sind, werden nur die Daten des zweiten Meßjahres ab August 1973 betrachtet. Die Ursachen für die hohen Kupfer-Konzentrationen wurden im vorigen Kapitel angegeben. Diese Daten sind damit ebenfalls überhöht und für Interpretationen nicht geeignet.

Die Konzentrationen der 50 cm-Sickerwässer zeigen gegenüber den Humussickerwässern keine deutliche Abnahme, wie sie auf der Buchenfläche zu verzeichnen ist. Die mittleren gewogenen Schwermetallkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$)

Cd	Co	Cr	Ni	Pb
4,3	43,9	0,64	13,2	5,5

ergeben für Kobalt eine starke Erhöhung, die auf eine Abgabe dieses Elementes aus dem Boden hinweist. Die Betrachtung der mittleren Konzentrationen der 90 cm-Sickerwässer (Tab. 22) bestärkt diese Annahme, zumal der Kobaltwert des zweiten Meßjahres mit niedrigen Variationskoeffizienten behaftet ist, was auch Abb. 11 erkennen läßt.

Tab. 22 : Schwermetallkonzentrationen im Fichtensickerwasser (Boden-Output) ($\mu\text{g/l}$), Jahresmittel mit Variationskoeffizienten VK_Z und VK_I

	Erfasste Monate	Cd	Co	Cr	Ni	Pb
1972/73	5	6,5	39,5	0,6	7,4	7,8
VK_Z %		31	-	70	-	-
VK_I %		105	57	108	48	182
1973/74	9	4,6	71,3	0,4	15,7	16,3
VK_Z %		13	11	166	38	72
VK_I %		49	21	160	107	92
gewogene Mittel (1973/74)	9	4,3	67,1	0,5	16,1	15,0

- 68 -
F1 LYS-90 CM

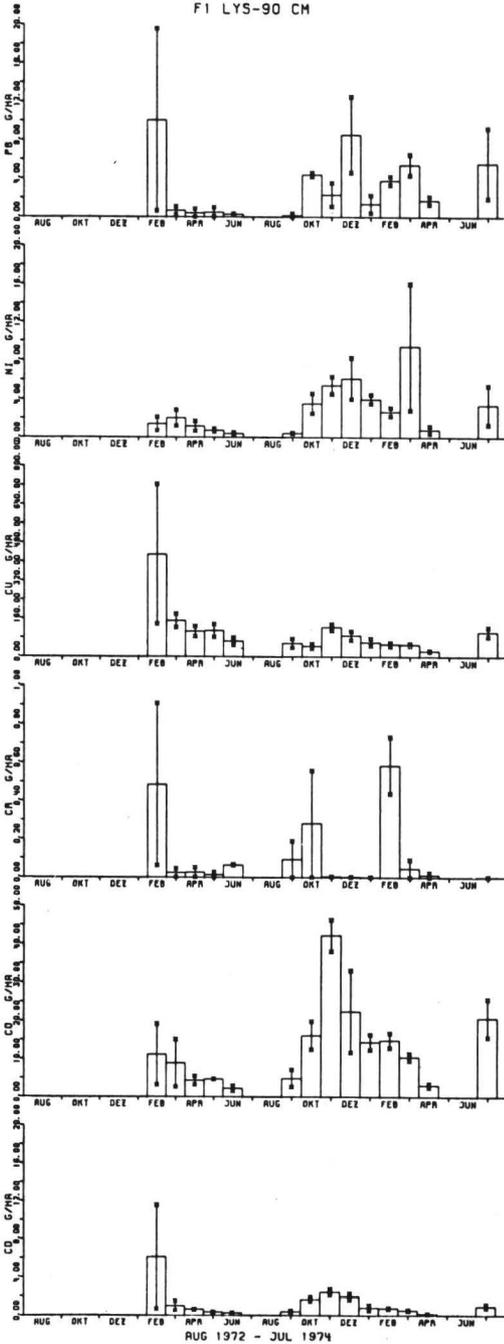


Abb 12: SOLLING SCHWERMETALL-MENGEN MITTELWERTE MIT FEHLER

Die in Abb. 12 dargestellten monatlichen Schwermetallmengen, die das Ökosystem Fichtenwald verlassen, geben für Kobalt zu erkennen, daß trotz der konstanten Konzentrationen die Mengen infolge unterschiedlicher Fließraten des Sickerwassers stark variieren. Die jährlichen Schwermetallmengen im Fichtensickerwasser-Output, die in die Bilanz eingehen, betragen (g/ha/Jahr)

Cd	Co	Cr	Ni	Pb
9,6	150	1,0	35,9	33,5

und liegen mit Ausnahme der hohen Kobaltmengen etwa in der Größenordnung der Mengen, die für diesen Fluß auf dem Buchenstandort ermittelt wurden (s. S. 63). Die mit diesen niedrigen Outputmengen gegenüber den Schwermetallen im Bodeninput zum Ausdruck kommende Filterwirkung des Bodens wird im folgenden Kapitel diskutiert.

3.6. Input/Output-Bilanz der Schwermetalle

Die oben im einzelnen beschriebenen Schwermetallflüsse der betrachteten Waldökosysteme, die passiv in ihren Transportmitteln (Wasser, Streufall) stattfinden, sind in Tab. 23 zusammengestellt. Die Tabelle enthält die mittleren jährlichen Elementmengen je Hektar mit ihren Fehlern für jeden erfaßbaren Fluß des Buchen- und des Fichtenwaldökosystems. Zum Vergleich sind in Zeile (1) die jährlichen Mengen im Freilandniederschlag angegeben.

Tab. 23 : Schwermetall-Flüsse in Waldökosystemen des Sollings (g/ha/Jahr), Jahresmittel mit Fehler

	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
(1) <u>Freiland</u>	17,1	1,6	8,4	1,9	9,0	2,4	233	22,1	52,0	10,4	527	16,7
<u>Buche</u>												
(2) Kronentraufe	19,2	2,0	5,3	1,0	10,1	2,0	159	8,3	28,9	5,7	245	16,5
(3) Stammabfluß	2,7	,2	1,8	,2	3,1	,5	161	59,0	6,6	1,1	64	11,4
(4) (2) + (3)	21,9	2,0	7,1	1,0	13,2	2,1	320	59,6	35,5	5,8	309	20,0
(5) Streufall	4,7	1,9	5,9	,3	7,6	1,0	109	9,1	16,9	1,5	13	,8
(6) (4) + (5)	26,7	2,8	13,0	1,0	20,8	2,3	428	60,3	52,4	6,0	322	20,0
(7) (6) : (1) · 100 %	156		156		232		184		101		61,1	
(8) Humussickerwasser (ohne Wurzeln)	24,6	1,9	7,4	,9	20,5	4,7	155	11,3	16,0	2,6	325	23,0
(9) Humussickerwasser (mit Wurzeln)	16,3	3,3	12,1	1,5	6,2	1,0	106	14,7	19,9	2,5	56	6,3
(10) 50 cm-Sickerwasser	3,6	,3	13,6	2,7	,6	,4	-		1,6	,3	7	1,6
(11) 90 cm-Sickerwasser	5,4	,5	7,7	1,1	,6	,2	176	17,6	13,2	2,4	14	11,6
(12) (11) : (6) · 100 %	20,2		59,4		2,7		41,0		25,2		44,2	
<u>Fichte</u>												
(13) Kronentraufe	21,5	1,4	12,8	4,7	23,2	1,8	268	47,1	49,4	9,3	400	20,3
(14) Streufall	2,1	,5	1,5	,4	3,7	,3	6	,8	7,3	,2	10	1,0
(15) (13) + (14)	23,6	1,5	14,3	4,7	26,9	1,8	274	47,1	56,7	9,3	410	20,3
(16) (15) : (1) · 100 %	139		172		299		118		109		77,7	
(17) Humussickerwasser (ohne Wurzeln)	22,3	1,3	18,4	2,0	14,8	1,3	175	42,4	37,5	2,7	158	8,4
(18) Humussickerwasser (mit Wurzeln)	14,8	1,2	20,6	2,9	9,2	1,1	75	7,3	29,7	4,2	80	5,8
(19) 50 cm-Sickerwasser	24,8	3,4	248,6	31,2	3,6	1,0	-		74,3	9,7	31	4,9
(20) 90 cm-Sickerwasser	9,6	,6	149,5	13,5	1,0	,3	-		35,9	7,4	34	5,8
(21) (20) : (15) · 100 %	40,7		1042		3,9		-		63,3		8,2	

Die Schwermetalle gelangen in den Freilandniederschlag aus Feinstäuben und Aerosolen, die als Kondensationskerne wirken (rain-out) oder beim Durchfallen der Niederschlags-teile durch die Atmosphäre von diesen aufgefangen werden (wash-out). Eine Sedimentation schwermetallhaltiger Teile (fall-out) auf den Boden, die auch in die benutzten Auf-fanggefäße möglich wäre, konnte nicht direkt erfaßt werden. Diese Komponente spielt in der Nähe von Emittenten eine bedeutungsvolle Rolle, dürfte aber in Reinluftgebieten wie im Solling von untergeordneter Bedeutung sein (KETTNER 1964).

Die ermittelten Schwermetallmengen im Freilandniederschlag des Sollings (g/ha/Jahr)

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
17,1	8,4	9,0	233	52	527

liegen etwa um den Faktor 1000 unter denen der Makroelemente (MAYER 1971), die Kupfer- und die überraschend hohen Bleimengen erreichen allerdings Werte, die denen der Mikronährstoffe Eisen und Mangan entsprechen. Wegen der hohen Toxizität von Cadmium ist allerdings auch der Zufuhr von 17 g/ha/Jahr Bedeutung zuzumessen.

In den Waldbeständen des Sollings ist infolge der großen Bestandesoberfläche aus den durchstreichenden Luftmassen die Deposition ferntransportierter, schwermetallhaltiger Feinstäube und die Adsorption von Aerosolen an die Blatt- bzw. Nadel- und Rindenoberflächen möglich, womit es neben dem Input durch das Niederschlagswasser zu einer weiteren Schwermetallzufuhr in die betrachteten Systeme kommt. Diese mögliche Anreicherung läßt sich nicht unbedingt aus einem Vergleich der in Tab. 23 angegebenen Elementmengen im Niederschlagswasser des Freilandes und der Bestände ableiten, weil durch mögliche Blattaufnahme sowie durch Ausfällungs- und Adsorptionsreaktionen schwerer löslicher Schwermetallverbindungen diese Elemente auf den Pflanzengeweben festgehalten

werden können. Der angesprochene Vergleich ergibt bei beiden Standorten dennoch für Cd, Cr und Cu sowie Co im Fichtenbestandesniederschlag eine Schwermetallanreicherung. Werden in diese Betrachtung die Schwermetallgehalte des Flusses Streufall einbezogen, erhöht sich die Anreicherung im Bestandesinput für die genannten Elemente. Für Ni ergeben sich nur geringfügige Erhöhungen gegenüber dem Freilandinput, während die Bleimengen niedriger liegen. Diese im Vergleich zum Freiland niedrigeren Bleimengen sind schwer interpretierbar. Einerseits wurde in Kap. 3.3. auf die bei einer Gegenüberstellung mit anderen Standorten (Radolfshausen, Göttingen) überhöhten Bleikonzentrationen im Freilandniederschlag (während eines 24-monatigen Meßzeitraums) im Solling hingewiesen. Andererseits sind Bleiausfällungen auf Blatt- und Nadeloberflächen zu vermuten, die zu höheren Bleimengen im Streufall führen. Wegen der analytischen Probleme sind zu niedrig ermittelte Bleigehalte im Streufall nicht auszuschließen.

Der gegenüber dem Freiland erhöhte Schwermetallinput in Waldbeständen kommt für alle Elemente mit Ausnahme von Blei im Verhältnis der Schwermetallmengen zum Ausdruck (s. Tab. 23, Freiland = 100):

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Buche	156	156	232	184	101	61
Fichte	139	172	299	118	109	78

Die Anreicherung ist für Nickel nur gering und macht für Cadmium, Kobalt und Kupfer etwa das 1 1/2- und für Chrom das 2 1/2-fache des Freilandinputs aus, was auch Abb. 13 verdeutlicht. Damit kommt den untersuchten Waldbeständen des Sollings für diese Elemente eine Luftfilterfunktion zu.

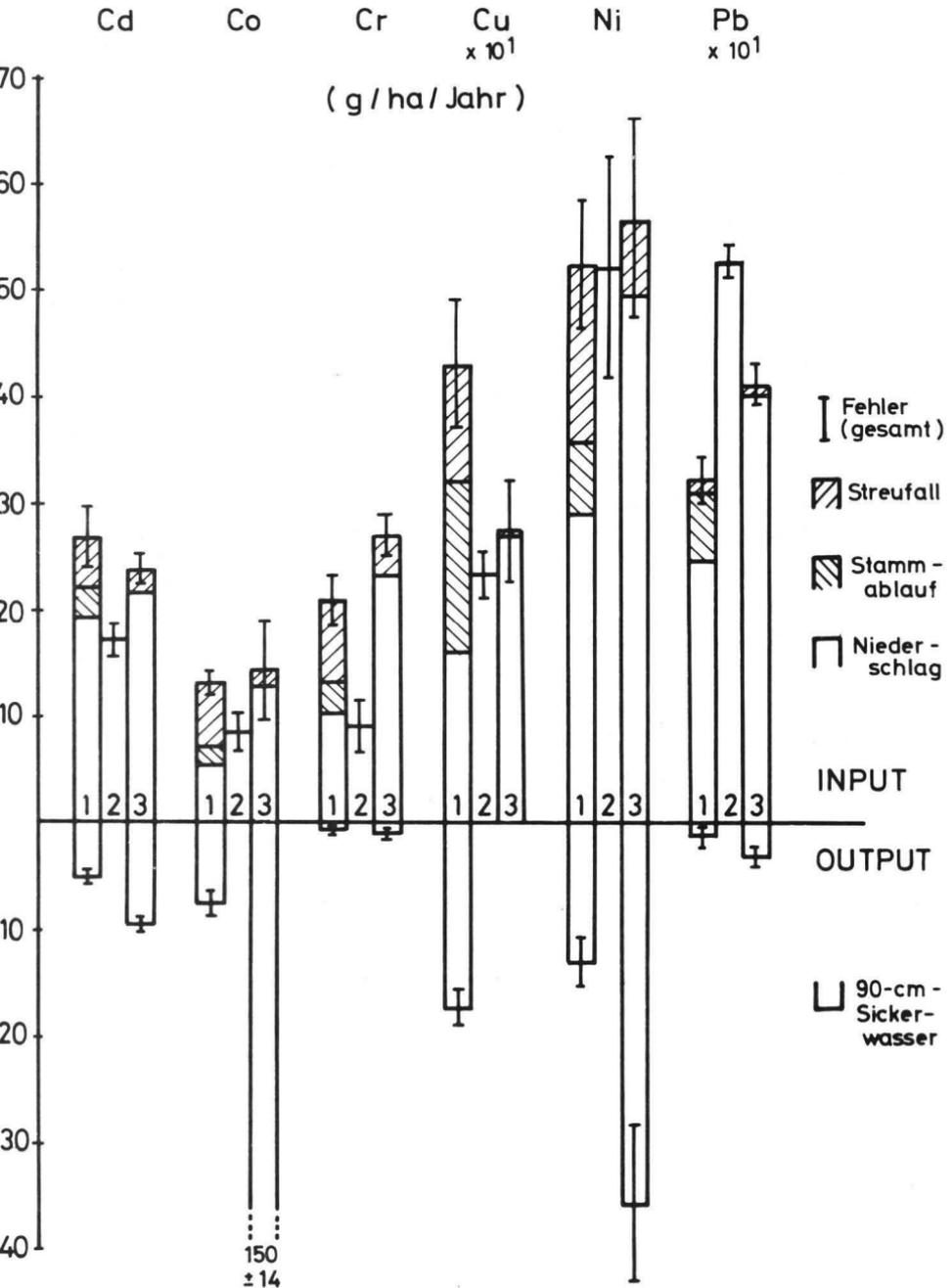


Abb. 13: Schwermetall-Flüsse im Solling (Input/Output)
 1 Buche, 2 Freiland, 3 Fichte

Die dort festgestellte Schwermetallzufuhr in die Waldstandorte ist allerdings im Vergleich zur Belastung in der Nähe von Emittenten als gering anzusehen. Nach der von SMITH (1974) vorgenommenen Abstufung der Auswirkungen von Luftverunreinigungen auf Waldökosysteme - I) geringe Belastung mit positiven (Nährelemente) oder neutralen Effekten, II) Belastung mit Schädwirkungen, III) Belastung mit Letalwirkung - ist der Solling erwartungsgemäß in Stufe I einzuordnen.

Interne Schwermetallumsätze der Bäume (Aufnahme durch die Wurzel und Abgabe über die Blattorgane) könnten zu einem höheren Bestandesinput dieser Elemente führen und die gerade getroffene Aussage über die Filterfunktion beeinträchtigen. MAYER und ULRICH (1974) ermittelten den internen Umsatz des Buchenbestandes indirekt durch einen Vergleich der Bioelementflüsse in Freiland- und Bestandesniederschlägen im Sommer- und Winterhalbjahr (unbelaubt, kein interner Umsatz). In Tab. 24 sind die Schwermetallmengen aller (1972-74) Sommer- (Mai-Okt.) bzw. Wintermonate (Nov.-Apr.) für Buchenbestand und Freiland zusammengestellt.

Die Verhältniszahlen in Tab. 24, berechnet aus den Elementmengen vom Bestandes- und Freilandniederschlag zeigen beim jeweiligen Vergleich Sommer - Winter für alle Elemente keine einheitliche Tendenz. Für Cadmium, Chrom und Blei liegen sie im Winter höher als im Sommer, was eher gegen einen internen Umsatz spricht. Genauere Aussagen lassen sich hierzu nicht ableiten, zumal die Verhältniszahlen von Kronentraufe und Stammablauf meistens ebenfalls in der Tendenz verschiedenen sind.

Tab. 24 : Schwermetallsummen (g/ha) aller Sommer- (S) und aller Wintermonate (W) und Verhältnisse der Elementmengen

- (a) Freilandniederschlag
 (b) Buchenkronentraufe (e) (b) : (a)
 (c) Buchenstammablauf (f) (c) : (a)
 (d) (b) + (c) = Bestandesniederschlag (g) (d) : (a)

	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W
(a)	11,9	22,2	8,9	7,8	9,4	8,5	239	227	35,5	68,5	453	602
(b)	8,1	30,3	7,3	3,3	8,9	11,4	154	163	24,3	33,5	128	363
(c)	2,6	2,9	2,3	1,2	4,2	1,9	222	100	8,8	4,3	72	56
(d)	10,6	33,2	9,7	4,5	13,1	13,4	377	263	33,1	37,8	200	419
(e)	,68	1,36	,82	,42	,94	1,34	,65	,72	,68	,49	,28	,60
(f)	,22	,13	,26	,15	,45	,23	,93	,44	,24	,06	,16	,09
(g)	,89	1,49	1,08	,57	1,39	1,56	1,57	1,16	,93	,55	,44	,70

Betrachtet man den gesamten Schwermetall-Bestandesinput - in Tab. 23 Zeile (6) Buche, Zeile (15) Fichte - als Zufuhr in den Boden, ist gegenüber dem Output aus der Humusschicht bei allen Elementen mit Ausnahme von Kobalt auf dem Fichtenstandort eine Abnahme der Elementmengen festzustellen. Diese Abnahme ist auf einen Einbau der Elemente in organische Komplexverbindungen und Anreicherung in der Humusschicht zurückzuführen. Solche Bindungsmöglichkeiten sind von mehreren Autoren beobachtet worden (u.a. SCHLICHTING 1965, NORVELL 1972, HILDEBRAND 1974).

Die in den Mineralböden gelangenden Schwermetalle werden, wiederum mit Ausnahme von Kobalt auf dem Fichtenstandort, in starkem Maße im Boden festgehalten, was insbesondere die mit dem Sickerwasser den Wurzelraum in 90 cm Tiefe verlassenden Schwermetallmengen zu erkennen geben. Die erwähnten erhöhten

Kobaltmengen im Sickerwasser der Fichtenfläche bringen einen Austrag dieses Elementes aus dem Boden zum Ausdruck, während die Böden für alle anderen Elemente eine Filterfunktion ausüben. Stellt man dem Bodenoutput den Schwermetallinput der Freifläche gegenüber (Freiland = 100)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Buche	31,5	92,4	6,3	75,3	25,3	2,8
Fichte	56,3	1790	11,5	-	69,0	6,4

wird diese Filterfunktion insbesondere für Blei, Chrom, Cadmium und Nickel erkennbar. Diese Feststellung ist von ökologischer Bedeutung. Sie zeigt mit der Filterwirkung des Bodens seine Schutzfunktion auf, die er durch die Verringerung der Schwermetallzufuhr in das Grundwasser ausübt. Da in Waldstandorten die Baumbestände gleichzeitig eine Luftfilterfunktion wahrnehmen, kommt den Waldstandorten eine doppelte Schutzwirkung zu. Durch die erhöhte Schwermetallzufuhr auf Waldböden erhöht sich relativ der Effekt der Böden, was in den niedrigeren Prozentzahlen des Bodenoutputs im Vergleich zum Input, mit den erwähnten Einschränkungen für Blei und für Kobalt (Fichtenstandort), besonders deutlich wird (s. auch Tab. 23, jeweiliger Bodeninput = 100):

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Buche	20,2	59,4	2,7	41,0	25,2	4,2
Fichte	40,4	1042	3,9	-	63,3	8,2

Die Abb. 13 spiegelt diese Aussage durch die Gegenüberstellung der Gesamtbodenzufuhr und Schwermetallabgabe wider.

Auf die für die Schwermetallbindung verantwortlichen Reaktionsmechanismen wird in Kap. 4 eingegangen.

4. Schwermetall-Bindungsformen in einigen Waldböden

Die meisten Untersuchungen über Schwermetalle beziehen sich auf den Gesamtgehalt im Boden. Erfahrungen über Fraktionierung und Erfassung der Bindungsformen liegen kaum vor; einige Autoren haben durch verschiedene Lösungsmittel (z.B. 1 N Essigsäure, 1 N NH_4 -Acetat; 0,5 N HCl, 0,05 M ÄDTA) Fraktionen dieser Elemente im Boden erfaßt (McLAREN und CRAWFORD 1972, LAGERWERFF 1972, GRIMME 1967, SCHLICHTING 1965). Die Cu-Anreicherung in den okkludierten und organischen Fraktionen beträgt nach GRIMME (1967) in Parabraunerde bis 90 % des Cu_t , nach SCHLICHTING (1965) kann die organische Bindung an -OH- und -OOH-Radikale des Humus bis 50 % des Cu_t ausmachen. Nach McLAREN und CRAWFORD (1973) erreichen die wasserlöslichen und austauschbaren Cu-Fraktionen (CaCl_2 -Extraktion) Werte zwischen 0,01 und 0,5 mg/kg und stellen 10 bis 20 % vom Cu_t dar. Eine definierte Zuordnung der mit den verschiedenen Lösungsmitteln extrahierten Elementmenge zu den in der Einführung genannten Bindungsformen erscheint schwierig.

Die Bestimmung der Schwermetall-Konzentrationen in der löslichen bzw. wässrigen Bodenphase ist bisher kaum durchgeführt worden, obwohl die Beschreibung dieser Phase für die Interpretation aller Transport- und Umsatzprozesse in Ökosystemen von Bedeutung ist. Aus den vorangegangenen Ausführungen (Kap. 3) wird klar, welche Rolle das Wasser für den Schwermetallumsatz übernimmt. Während der Passage der Sickerwässer durch den Boden laufen Austausch- und Ausfällungsreaktionen ab, die für die Filterwirkung der Böden verantwortlich sind. Neben der beschriebenen, kontinuierlichen Erfassung der Sickerwässer im Feld geben Untersuchungen im Labor Hinweise auf Bindungsmöglichkeiten und deren Wechselbeziehungen mit anderen Bodeneigenschaften. Von diesen Wechselbeziehungen interessieren besonders diejenigen zwischen den Schwermetall-Konzentrationen bzw. -Aktivitäten in der Boden-

lösung und den Mengen, die in der festen Phase gebunden sind (Quantitäts/Intensitätsbeziehungen). Die Erarbeitung derartiger Q/I-Beziehungen ist Gegenstand laufender Instituts-Forschungsarbeiten. Sie erfolgt durch die Behandlung einzelner Bodenproben mit Lösungen unterschiedlicher Elementkonzentrationen und der nachfolgenden Erfassung der durch Austauschreaktionen eingetretenen Änderungen.

In Anlehnung an diese Betrachtungsweise wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, über die Bestimmung der Schwermetalle in der Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) und in der austauschbaren Fraktion (s. Kap. 2.3.) von Böden verschiedener Standorte ökologische Aussagen zu erreichen.

Für die Untersuchungen wurden Bodenproben saurer Waldböden (podsolige Braunerden, pH 3-4,5) von folgenden Standorten ausgewählt:

- 1) Solling, Buchenbestand B 1 und Fichtenbestand F 1 (Kap. 3.1.). 11 Proben, 2 Profile.
- 2) Naturwaldparzellen aus Niedersachsen. 7 Proben, 3 Profile: FA Stöberhai, Staufenberg, Schloßberg.
- 3) Jembke (SOMMER 1976). 10 Proben, 2 Profile (Braunerde-Podsol).
- 4) Radolfshausen (SCHLATTER 1974). 3 Proben, 1 Profil.

Außerdem wurden in die Untersuchungen 4 Bodenproben kalkhaltiger Standorte (Rendzinen, pH 6 - 8) sowie 6 Proben aus Waldbeständen nahe (4 und 40 m) der Autobahn Kassel-Hannover bei Nörten-Hardenberg aufgenommen.

4.1. Erfassung der leichtlöslichen Bindungsformen der Schwermetalle

Die Konzentrationen der Schwermetalle in der Gleichgewichtsbodenlösung zeigen große Unterschiede in Abhängigkeit von Bodentypen und -Tiefe (Tab. XVII).

Die Mittelwerte aller untersuchten Böden ($\mu\text{g/l}$)

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
11,4	140	49,8	239	424	81,8

sind mit großen Schwankungsbreiten behaftet (Tab. XVII), sie liegen für Cadmium am niedrigsten, für Kupfer und Nickel am höchsten. Die anderen Elemente nehmen eine mittlere Stellung ein. In einigen Profilen (z.B. Jembke) ist mit zunehmender Bodentiefe eine Zunahme der Schwermetallkonzentration festzustellen.

Die nach dem Debye-Hückel'schen Gesetz berechneten Aktivitätskoeffizienten für zweiwertige Ionen schwanken je nach Ionenstärke der GBL bei den untersuchten Proben zwischen 0,48 und 0,89. Aus den Elementkonzentrationen ergeben sich durch Multiplikation mit den Aktivitätskoeffizienten die als Folge der interionischen Wechselbeziehungen verminderten wirksamen Ionenkonzentrationen bzw. -Aktivitäten. Die negativen Logarithmen der Schwermetall-Aktivitäten ($p\text{Me}$, Tab. XVIII) dienen u.a. der Interpretation der Wechselbeziehungen mit anderen Bodeneigenschaften wie beispielsweise dem pH-Wert. Die $p\text{Cd}$ -Werte liegen zwischen 6,4 und 8,4 und zeigen im Vergleich zu den anderen untersuchten Schwermetallen die niedrigsten Ionenaktivitäten, Cu und Ni die höchsten.

Tab. 25 : Korrelationen zwischen pH und $p\text{Me}$ der Schwermetalle der Gleichgewichtsbodenlösung

x	y	Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizienten
pH	$p\text{Cd}$	$y = 6,27 + 0,201 x$	0,660 ^{xxx}
pH	$p\text{Co}$	$y = 5,40 + 0,138 x$	0,336 ^x
pH	$p\text{Cr}$	$y = 5,47 + 0,203 x$	0,542 ^{xxx}
pH	$p\text{Cu}$	$y = 5,66 + 0,029 x$	0,092 ^{n.s.}
pH	$p\text{Ni}$	$y = 4,71 + 0,219 x$	0,402 ^{xx}
pH	$p\text{Pb}$	$y = 6,22 + 0,106 x$	0,309 ^{n.s.}

Mit Ausnahme von Cu und Pb zeigen die Ionenaktivitäten signifikante Beziehungen zum pH der Gleichgewichtsbodenlösung (Tab. 25).

Die Abb. 14 zeigt diese Zusammenhänge für Cd; dem Übergang des pH-Wertes von 4 auf 8 entspricht eine mittlere Abnahme der Cd-Aktivität in der GBL von 7,07 (9,6 µg Cd/l) auf 7,88 (1,5 µg Cd/l). Für Cr ist zwischen pH 3 und 7 ebenfalls eine Abnahme der Ionenaktivität um eine Zehnerpotenz festzustellen.

Diese Tatsache ist ökologisch von Bedeutung; daraus läßt sich ableiten, daß zum einen bei sauren Böden eine Auswaschung der Schwermetalle bzw. ihre Verlagerung zum Grundwasser stattfindet, zum anderen die Möglichkeit der pH-Erhöhung (Kalkung) die Herabsetzung der Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung herbeiführen kann.

Die Mengen der gegen 0,01 N NH_4Cl -austauschbaren Schwermetalle sind der Tab. XIX zu entnehmen (23 Proben). Für die einzelnen Elemente ergeben sich ähnliche Tendenzen wie für die GBL-Konzentrationen; Cd zeigt die niedrigsten, Ni, Co und Cr erreichen die höchsten Werte:

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
µg/kg Boden	18	675	562	328	365	220
Bereich	1-33	4-1438	1-5820	6-891	1-2600	6-749

In Kap. 2.3. wurde darauf hingewiesen, daß die mit der 0,01 N NH_4Cl -Austauschlösung erfaßten Elementmengen niedriger liegen als die in einem 1 N NH_4Cl -Perkolat.

Für Cd, Co, Ni und Pb, nicht dagegen für Cr und Cu, sind statistisch signifikante Korrelationen zwischen den in der GBL vorhandenen Schwermetallen und denen in der 0,01 N NH_4Cl -löslichen Fraktion ermittelt worden (Tab. 26).

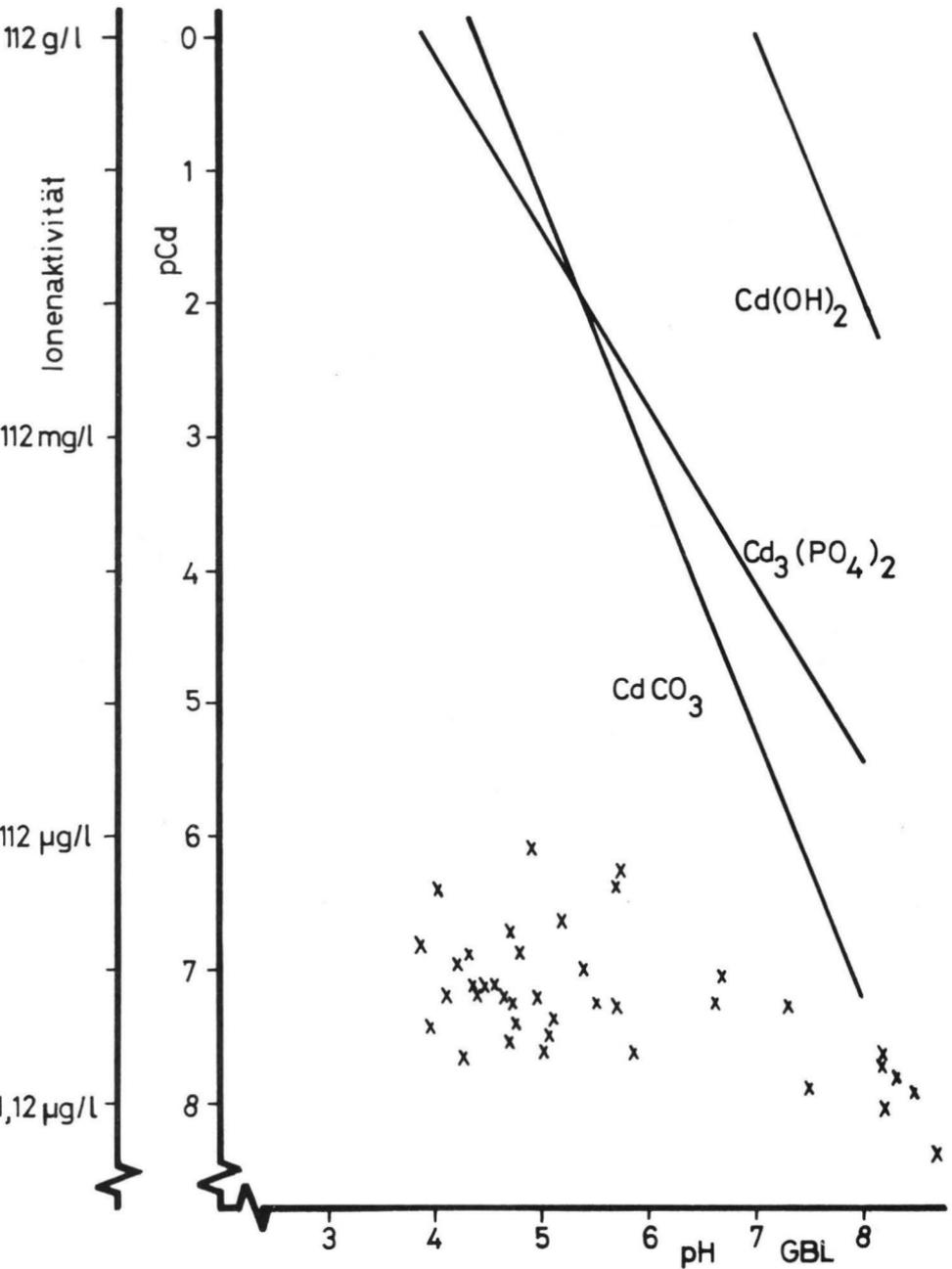


Abb. 14 : pCd - Werte (x) in Bodenlösungen und Löslichkeitsisothermen einiger Cd-Verbindungen

Tab. 26 : Korrelation zwischen GBL- (x) und 0,01 N NH₄Cl-austauschbaren (y) Schwermetallen

	Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient
Cd	y = 3,96 + 1,199 x	0,877 ^{xxx}
Co	y = 40,65 + 2,420 x	0,893 ^{xxx}
Cr	y = 588,82 - 0,297 x	- 0,024 ^{n.s.}
Cu	y = 309,37 + 0,059 x	0,066 ^{n.s.}
Ni	y = - 52,75 + 4,013 x	0,973 ^{xxx}
Pb	y = 72,32 + 1,507 x	0,790 ^{xxx}

Diese Korrelationen deuten Ein- und Austauschprozesse an, welche für die Regulierung der Beziehungen zwischen der festen und gelösten Bodenphase von Bedeutung sind. Eine Zunahme der Eintauschrate bei zunehmenden Konzentrationen in der Bodenlösung ist ökologisch relevant, weil hier die Ausfilterungsprozesse der Schwermetalle im Boden vermutet werden können, die im Kap. 4 für das Buchen- und Fichtenwaldökosystem im Solling beschrieben worden sind.

Die Korrelationskoeffizienten der Beziehungen zwischen pH und 0,01 N NH₄Cl-austauschbaren Schwermetallen sind für alle Elemente negativ. Damit kommt zum Ausdruck, daß steigenden pH-Werten im Boden eine Abnahme der austauschbaren Elementmengen gegenübersteht. Die Korrelationskoeffizienten sind allerdings nur für Cd ($r = -0,72^{xx}$) und Pb ($r = -0,53^x$) signifikant.

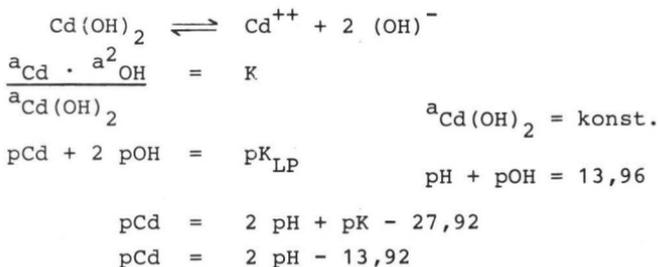
4.2. Anorganische und organische Komplexbildung der Schwermetalle im Boden

Die Untersuchung der Gleichgewichtsbodenlösung und die Berechnung der Ionenaktivitäten erlaubt neben den angesprochenen Aspekten die Erarbeitung von Aussagen über die Ausfällungsmöglichkeit von Schwermetallen, also der Inaktivierung dieser Elemente im Boden. Dabei wird das Massenwirkungsgesetz zugrunde gelegt, nach dem bei bestimmten Ionenaktivitäten in der Lösung entsprechend dem Löslichkeitsprodukt eines Salzes Gleichgewichtseinstellung zwischen gelöster und ungelöster Phase erfolgt. Für die Ausarbeitung von Löslichkeitsdiagrammen wurde von den Löslichkeitsprodukten der im Boden zu erwartenden Schwermetallverbindungen (nach SILLEN und MARTELL 1964, 1971) ausgegangen. Die Massenwirkungskonstanten (pK_{LP}) für Cadmium betragen:

Hydroxid	Phosphat	Karbonat	Chlorid	Sulfat
14,00	34,70	12,84	-2,00	-2,37

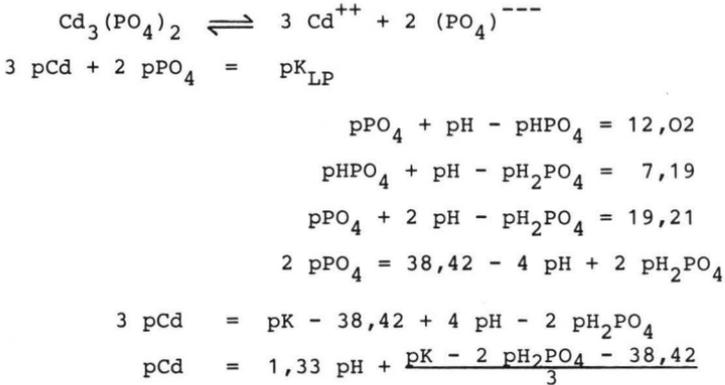
Im folgenden sind die erforderlichen Reaktionsgleichgewichte und Löslichkeitsprodukte und ihre Verwendung zur Berechnung am Beispiel von Cadmium zusammengestellt.

Für Cadmiumhydroxid gilt:



Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die pCd-Werte für beliebige pH-Werte berechnen.

In entsprechender Weise läßt sich für Cadmiumphosphat ableiten:



Die pH_2PO_4 -Werte der untersuchten Böden schwanken zwischen 5,2 und 7,0 und liegen im Mittel bei 6,0. Mit diesem Wert lassen sich die pCd-Werte für jeden pH-Wert berechnen nach

$$\text{pCd} = 1,33 \text{pH} - 5,24.$$

Für die Ableitungen der pH-pCd-Beziehungen des Cadmium-Karbonats ist es erforderlich, das Gleichgewicht des Karbonatensystems zu berücksichtigen. Dabei gelangt man zu:

$$\text{pCd} + \text{pCO}_{2\text{g}} = 2 \text{pH} + \text{pK} - 18,13.$$

Für $\text{pCO}_{2\text{g}} = 3,49$ (entspricht 0,032 Vol. % CO_2 in der Bodenluft) lassen sich mit dem angegebenen Löslichkeitsprodukt des Cadmium-Karbonats pCd-Werte für beliebige pH-Werte berechnen.

Cadmium-Sulfat und -Chlorid zeigen eine pH-unabhängige Löslichkeit, die durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \text{pCd} &= \text{pK}_{\text{LP}} - \text{pSO}_4 \\ \text{pCd} &= \text{pK}_{\text{LP}} - 2 \text{pCl} \end{aligned}$$

Für pSO_4 und pCl liegen die durchschnittlichen Werte bei 3,0 (Schwankungsbereich 2,7 - 3,5) bzw. 3,4 (Schwankungsbereich 2,7 - 3,7). Hieraus resultieren negative pCd -Werte, die eine hohe Löslichkeit dieser Salze zum Ausdruck bringen.

In Abb. 14 (S. 81) sind als Löslichkeitsdiagramme die schwerer löslichen Cd-Salze als Funktion des pH dargestellt. Die gleichzeitig dargelegten, im vorangegangenen Kapitel angesprochenen Ionenaktivitäten der Bodenlösungen zeigen geringere pCd -Werte als die genannten Salze. Damit kommt zum Ausdruck, daß die Bildung von Cd-Chlorid, -Sulfat, -Hydroxid, -Phosphat und -Carbonat im Boden nicht erfolgt, weil eine Untersättigung vorliegt. Gleichzeitig läßt sich folgern, daß die Ionenaktivitäten der GBL nicht durch die Auflösung derartiger Verbindungen bestimmt werden. Hierfür müssen andere Prozesse wie Adsorption und Kopräcipitation herangezogen werden.

Eine andere Möglichkeit der Schwermetallfestlegung im Boden in organischen Komplexen wurde schon in Kap. 3.5. erwähnt. Über die möglichen Mechanismen gibt es allerdings wenig klare Vorstellungen. NORVELL (1972) hat Löslichkeitsdiagramme für Cd und Cu aus den Stabilitätskonstanten von organischen Komplexen ausgearbeitet und die Bildung von Schwermetallkomplexen im Boden in Abhängigkeit vom pH-Wert getestet. Diese Betrachtungen beziehen sich aber auf Chelate, deren Vorhandensein im Boden nur zum Teil aufgeklärt ist.

5. Schwermetall-Inventur eines Buchenbestandes

Die in Kap. 3.6. behandelte Input/Output-Bilanz der Schwermetalle in Waldbeständen des Sollings vermag aufgrund ihrer quantitativen Aussagen ökologische Sachverhalte darzustellen. Zu einer optimalen Abbildung eines Ökosystemes gelangt man dann, wenn neben den (Element-, Energie-) Flüssen zwischen den einzelnen Systemelementen letztere ebenfalls quantitativ erfaßt werden. Erfolgt die Erfassung dieser Systemelemente oder -kompartimente kontinuierlich, können über Vorratsänderungen der betrachteten Stoffe auch die Flüsse zwischen Kompartimenten ermittelt werden, die technisch schwer oder gar nicht zu messen sind (z.B. Wurzelaufnahme).

Mit einer solchen Betrachtungsweise von Waldökosystemen können ökologisch-mathematische Modelle aufgestellt werden, die schließlich die Simulation von Eingriffen in das betrachtete Ökosystem (z.B. Streunutzung, Düngung, Zufuhr von Atmosphärrilien) gestatten und deren Auswirkungen vorauszusagen vermögen, wie ULRICH et al. (1973) das für Bioelemente gezeigt haben.

Bei der in dieser Arbeit erfolgten Betrachtung der Schwermetallumsätze in Waldökosystemen soll eine Schwermetall-Inventur lediglich die Größenordnung der Schwermetall-Vorräte in dem Buchenbestand vermitteln. Die erfaßten Systemkompartimente sind: Blätter, Stammholz, Astholz (< 7 cm), Wurzeln und Stöcke, Feinwurzeln (< 5 mm), Stammholzrinde, Astholzrinde, Humusaufgabe und Mineralbodenhorizonte (0 - 10, 10-20, 20-40, 40-60 cm Tiefe). Die Bestimmung der Schwermetallgehalte in Holz und Rinde erfolgte in Mischproben dreier repräsentativer Bäume von früheren Untersuchungen (PAVLOV 1972). Die untersuchten Bodenproben wurden bereits beschrieben, ihre Schwermetallgehalte sind in den Tabellen XVII und XIX aufgeführt.

In Tab. 27 sind die Schwermetallgehalte der übrigen Kompartimente zusammengestellt. Für alle organischen Proben gilt, daß keine signifikanten Unterschiede innerhalb einer Probenart zwischen Bäumen oder zwischen Entnahmetiefen (Feinwurzeln Humusaufgabe, 0-10, 10-20, > 20 cm) bestehen. Deshalb werden die jeweiligen Gesamtmittel mit Schwankungsbreiten und ihren Variationskoeffizienten angegeben. Die Blattgehalte sind in Kap. 3.4.2. aufgeführt, hier sind die gewogenen Mittel genannt.

In den Vegetationskompartimenten zeigen die Schwermetallgehalte unterschiedliche Ergebnisse. Im allgemeinen weisen die Feinwurzeln, Rinden und Blätter höhere Gehalte als die Holzbestandteile auf. Infolge der höheren Biomassen enthält das Holz aber höhere Schwermetallvorräte. Für die Ermittlung der Vorräte (Tab. 28) wurden für die Vegetationsproben die von ULRICH et al. (1974) genannten Biomassen des Buchenbestandes zugrunde gelegt. Bei Grobwurzeln und Stöcken wurden gleiche Schwermetallgehalte wie im Astholz angenommen. Die Gesamtvorräte des Bestandes zeigen für Kupfer und Blei die höchsten (1206 bzw. 743 g/ha), Nickel und Chrom mittlere und Kobalt und Cadmium (63 g/ha) die niedrigsten Werte.

Für die Erfassung der Schwermetallvorräte im Boden wurden der Gesamtgehalt in der Humusaufgabe, die gegen 0,01 N NH_4Cl -austauschbare Fraktion des Mineralbodens und die Konzentration eines jeden Elementes in der Bodenlösung (bei einem mittleren Bodenwassergehalt von 30 %) berücksichtigt. Die Humusaufgabe enthält bis zu 50 % der ermittelten Vorräte. Im Mineralboden (bis 60 cm Tiefe) liegen im allgemeinen die größten Mengen der untersuchten Schwermetalle. Mit Ausnahme von Kupfer zeigen alle anderen Elemente eine Abnahme der Gehalte und damit der Vorräte mit der Bodentiefe. Die Gesamtbodenvorräte machen mit 71 (Pb) bis 97 % (Co) der Gesamtvorräte des betrachteten Ökosystems den Hauptanteil aus.

Tab. 27 : Schwermetallgehalte in den Kompartimenten eines Buchenbestandes B 1 Solling, Mittelwerte mit Schwankungsbreite (mg/kg) und Variationskoeffizienten

Kompartiment	Anzahl Proben	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Vegetation</u>							
Blätter	12	1,21	1,53	1,95	27,9	4,35	3,31
Bereich		0,4-3,2	0,4-3,0	1,2-9,0	19-90	3,6-8,6	2,7-9,5
VK %		85,6	54,6	86,9	58,6	29,4	51,2
Stammholz	12	0,22	0,34	0,85	2,14	0,85	2,37
Bereich		0,1-0,3	0,1-0,9	0,7-1,1	0,9-3,8	0,6-1,5	0,1-7,3
VK %		35,4	60,9	15,9	46,4	30,7	119
Stammholzrinde	12	0,17	0,94	0,95	13,0	3,71	2,60
Bereich		0,1-0,3	0,6-1,4	0,4-2,0	5,8-28,7	3,0-4,4	1,1-6,7
VK %		40,4	24,4	41,9	58,7	11,6	71,8
Astholz	6	0,05	0,17	0,68	1,05	0,71	1,48
Bereich		0,01-0,14	0,1-0,5	0,4-0,9	0,5-1,6	0,3-1,1	0,1-3,9
VK %		136	86,1	24,4	36,7	85,6	126,4
Astholzrinde	6	0,16	0,73	1,28	13,2	2,49	7,52
Bereich		0,1-0,3	0,6-0,8	1,1-1,4	9,2-18,3	2,1-3,0	3,1-9,2
VK %		60,1	14,2	6,6	27,6	12,5	30,0
Feinwurzeln	16	0,50	2,65	5,34	42,0	7,20	4,63
Bereich		0,3-1,0	0,8-5,8	1,7-9,2	23-75	3,9-9,5	2,2-9,8
VK %		39,1	64,3	41,7	38,3	23,9	49,2
<u>Humusauflage</u>							
O _L	4	0,83	1,60	13,8	108	14,5	23,7
Bereich		0,4-1,1	1,0-2,2	10-18	72-134	8-26	6,4-56
VK %		45,5	53,0	22,5	29,6	68,5	118
O _F + H	4	0,79	1,52	17,4	75,8	10,8	7,65
Bereich		0,6-1,0	1,4-1,6	12-26	63-99	8-15	6-12
VK %		24,3	5,0	33,5	32,1	31,7	38,1

Tab. 28 : Schwermetall-Inventur eines Buchenwald-Ökosystems (g/ha),
B 1 Solling

Kompartiment	TS (kg/ha)	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Vegetation</u>							
Blätter	3078	3,7	4,7	6,0	86	13,4	10
Stammholz	222900	49,0	75,8	189	477	189	528
Stammholzzrinde	15500	2,6	14,6	14,7	202	57,5	40
Astholz	25980	1,3	4,4	17,7	27	18,4	38
Astholzzrinde	6500	1,0	4,7	8,3	86	16,2	49
Wurzeln u. Stöcke	30040	1,5	5,2	20,7	32	21,6	45
Feinwurzeln	7070	3,5	18,7	37,8	296	50,9	33
Summe Bestand		63	128	294	1206	367	743
<u>Boden</u>							
Humusauflage	29700	24	50	463	2655	371	431
Mineralboden (austauschbar gegen 0,01 N NH ₄ Cl)							
0-10 cm	920000	29	575	213	391	290	383
10-20 cm	1050000	24	1143	60	207	220	200
20-40 cm	2100000	33	1279	151	206	109	82
40-60 cm	2780000	78	765	3	609	122	17
Bodenlösung (GBL-Konzentration, mittlerer Wassergehalt 30 %)							
0-10 cm		6	80	66	288	31	613
10-20 cm		6	120	37	186	24	27
20-40 cm		10	162	30	655	20	50
40-60 cm		7	115	19	129	70	25
Summe Boden		217	4289	1042	5326	1257	1828
Summe Ökosystem		280	4417	1336	6532	1624	2571

6. Schwermetallbelastung bei Abwasserverrieselung im Abwasserverband Wolfsburg

Der besonders in den Industrieländern steigende Anfall kommunaler und industrieller Abwässer führt zu einer zunehmenden Belastung der Umwelt. Einrichtungen wie biologische und chemische Kläranlagen zur optimalen Reinigung der Abwässer sind weit hinter dem Bedarf zurückgeblieben. Die Verwendung des anfallenden Klärschlammes bereitet wegen der hohen Schadstoffgehalte Probleme. Unter diesen Aspekten stellt die Verrieselung von Abwässern auf land- und forstwirtschaftlich genutzte Böden eine interessante Alternative der Abwasserbeseitigung dar. Der Abwasserverband Wolfsburg macht u.a. von dieser Möglichkeit Gebrauch.

Die vorwiegend häuslichen Abwässer - das Volkswagenwerk verfügt über eine eigene Kläranlage - werden, nur grob durch 10 mm Rechen vorgereinigt, auf landwirtschaftlich genutzten Flächen und im Winter auch in Waldbeständen verrieselt. Die Auswirkung dieser Behandlung auf die Waldstandorte wurde von SOMMER (1976) untersucht. Im Rahmen seiner Beobachtungen wurden Schwermetall-Untersuchungen in Abwässern und Bodenwässern der behandelten Standorte durchgeführt.

6.1. Versuchsanlage Jembke

Das ausführlich von SOMMER (1976) beschriebene Untersuchungsgebiet in der Gemarkung Jembke, nördlich von Wolfsburg, liegt auf einer eiszeitlich geprägten Hochfläche am Nordrand des Aller-Urstromtales, wo sich aus schwach lehmigem Sand ein Braunerde-Podsol herausgebildet hat.

Der untersuchte Standort ist mit einem etwa 85-jährigen Kiefernreinbestand bestockt, von dem abwasser-unbehandelte Parzellen ausgeschieden wurden. Die Abwasserbehandlung (Verregnung) erfolgte in verschiedenen Versuchsblöcken mit Abwasserabgaben von jeweils 200 mm an drei aufeinander folgenden Tagen. In der Tiefenabfolge 0-10, 10-20, 20-40, 40-60 und 60-80 cm Mineralbodentiefe wurden Bodenproben vor Behandlung, nach jedem einzelnen der drei Beregnungstage sowie schließlich 12 Stunden nach Ende der Behandlung (5 Termine) gewonnen. Sickerwasserproben wurden mittels Unterdrucksaugkerzen aus den Tiefen 0-30, 30-60 und 60-90 cm an jedem Behandlungstag sowie anschließend in längeren Zeitabständen gezogen. Über die Problematik dieser Probenahme und über die Möglichkeit der chemischen Veränderung des Wassers während der Passage durch die Kerzen berichtet SOMMER ausführlich. Die Schwermetallmengen wurden in einer Auswahl der gewonnenen Proben, einschließlich der verrieselten Abwässer, bestimmt.

6.2. Schwermetalle im Abwasser

In Abwässern des Abwasserverbandes Wolfsburg wurden Schwermetallgehalte in 6 Wochenmischproben von Jan./Febr. 1973 bestimmt sowie in 12 Proben aus dem ersten (Jan. 74) und 6 Proben aus einem weiteren (März 74) Verrieselungsversuch. Die Analysen wurden getrennt in der Lösungsphase und in der Festphase durchgeführt. Hohe Gehalte der Begleitelemente, die allein für Na und Cl je etwa 100 mg/l ausmachten, erschwerten

Tab. 29 : Schwebstoffe (mg TS/l) und Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/l}$) - Mittelwerte, Schwankungsbereiche, Variationskoeffizienten (VK) - von Abwasserproben (je 6 Proben)

Termin	Schweb- stoffe	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Flüssige Phase</u>							
Jan. 73	305	1,46	12,6	1,2	5,0	54,8	10,3
Bereich	215-381	1,1-1,8	9,5-14,5	1-5	3-8	34-73	5-17
VK %	21,1	23,3	15,1	174	42,0	28,3	38,9
Jan. 74	169	0,93	18,2	1,5	3,7	122	4,7
Bereich	116-234	0,7-1,1	16-21	1-2	1-10	90-150	1-10
VK %	24,0	16,1	11,7	36,7	92,4	16,7	80,9
Jan. 74 II	153	0,98	15,3	1,3	5,7	102	3,2
Bereich	138-171	0,5-1,5	8-21	1-2	1-15	90-120	1-10
VK %	7,2	38,3	30,2	74,6	101	9,6	122
März 74	175	0,92	13,0	0,3	13,7	59,2	9,2
Bereich	167-189	0,9-1,0	11-19	1-1	2-40	45-95	1-20
VK %	5,5	4,3	23,1	158	104	35,6	72,5
<u>Feste Phase</u>							
Jan. 73		1,12	0,7	39,2	95,3	50,2	13,3
Bereich		0,5-3,1	0,5-1,0	27-59	60-164	17-76	9-20
VK %		88,4	27,4	34,7	41,2	42,8	33,1
Jan. 74 I		0,52	0,9	13,8	69,9	35,5	6,1
Bereich		0,4-0,7	0,5-1,0	8-22	40-123	8-123	2-14
VK %		26,9	27,2	35,5	40,9	124	78,7
Jan. 74 II		0,54	0,9	10,3	58,5	8,8	6,7
Bereich		0,4-0,7	0,6-1,2	6-19	42-74	6-12	3-14
VK %		24,1	25,6	53,4	13,9	23,9	61,2
März 74		0,57	1,6	25,1	72,8	18,7	2,1
Bereich		0,1-1,1	1,5-1,7	22-30	62-81	14-27	1-4
VK %		63,2	3,8	13,1	10,7	25,1	47,6

die Schwermetallanalysen. Da für den Aufschluß der Festphase noch kein Tieftemperatur-Veraschungsgerät zur Verfügung stand, wurden die Aufschlußlösungen zur Bestimmung der Makroelemente nach $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{HNO}_3$ -Aufschluß (Kap. 2.4.) auch für Schwermetallanalysen benutzt. Auf die eingeschränkte Genauigkeit dieser Ergebnisse infolge systematischer Fehler (s. Kap. 2.4.), die im allgemeinen zu zu niedrigen Schwermetallgehalten führen, sei nochmals hingewiesen. Die gefundenen Resultate können daher nur die Größenordnung der Gehalte vermitteln. Sie sind in Tab. 29 zusammengefaßt.

Die gefundenen mittleren Schwermetallgehalte zeigen zu den einzelnen Terminen im ganzen für alle Elemente Übereinstimmung. Die Variationskoeffizienten innerhalb der Termine liegen allerdings in der Größenordnung von 50 % und darüber. Sie streuen von 3,8 bis 174 % und liegen im allgemeinen über denen zwischen den Terminen.

Während Klärschlammproben, die heute Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsarbeiten sind, erwartungsgemäß sehr hohe Schwermetallgehalte aufweisen (u.a. ANDERSSON und NILSSON 1972, BOSWELL 1975, BRADFORD et al. 1975, GIORDANO et al. 1975) enthalten städtische Abwässer in Abhängigkeit von Siedlungsdichte und Industrialisierungsgrad (BOUWER und CHANEY 1974) sehr viel niedrigere Schwermetallmengen. Die mittleren Gehalte der 1974 in Jembke unter kontrollierten Bedingungen verregneten Abwässer sind in Tab. 30 zusammengestellt. Diesen Daten ist zu entnehmen, daß der Anteil in der Löslichkeitsphase bei den untersuchten Elementen stark schwankt. Er ist am niedrigsten bei Cr und Cu mit 6,0 bzw. 11,3 %, liegt bei Pb über der Hälfte und steigt für Cd, Ni und Co auf 63, 82 bzw. 93 %. Niedrige Anteile in der Lösungs-, bzw. hohe in der Festphase sind von ökologischer Bedeutung, da für die im Abwasser enthaltenen Schwebstoffe die physikalische Filterwirkung der Böden besonders groß ist.

Tab. 30 : Schwermetallgehalte ($\mu\text{g/l}$) in Abwässern 1974

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Wolfsburg 1974</u>						
gesamt	1,5	16,6	17,8	68,4	115	10,6
gelöst	0,9	15,5	1,1	7,7	94	5,7
gelöst %	63,3	93,1	6,0	11,3	81,8	53,3
<u>Literatur</u>						
USA						
MYTELKA et al. (1973) ¹⁾	20	50	50	100	100	20
BLAKESLEE (1973) ¹⁾	5	-	25	40	20	50
SIDLE et al. (1976)	2,7	-	-	68	-	140

¹⁾ zit. nach BOUWER und CHANEY (1974)

Durch die niedrigen Lösungsanteile bei Cr unterscheidet sich die Konzentration in Lösung nicht von der Chromkonzentration im Freilandniederschlag (Tab. 15) und liegt sogar unter derjenigen der Fichtenkronentraufe im Solling (Tab. 19). Ähnliches gilt für Cd, die Cu- und Pb-Konzentrationen des Abwassers liegen sogar unter denen des Freilandniederschlages, während die Ni- und Co-Konzentrationen deutlich über denen der Niederschläge liegen. Bei einer Gegenüberstellung der Gesamtgehalte von Abwasser und Niederschlagswasser sind mit Ausnahme von Cd (in der Fichtenkronentraufe) und Pb (in allen untersuchten Niederschlagsproben) die Abwassergehalte erwartungsgemäß wesentlich höher.

Bei einem Vergleich der ermittelten Schwermetallgehalte im Wolfsburger Abwasser mit Literaturangaben (Tab. 30) stimmen die eigenen Cd- und Cu-Werte gut mit denen von SIDLE (1976) überein. Seine Pb-Gehalte liegen allerdings über allen anderen Angaben. Die in Jembke ermittelten Gehalte an Cd, Co, Cr

und Pb liegen unter den allerdings nicht exakt angegebenen Daten der beiden anderen Autoren, während die Ni- und Cu-Ergebnisse etwa mit ihnen übereinstimmen oder auch höher liegen.

6.3. Schwermetalle in abwasser-berieselten Böden

Sickerwasserproben und Gleichgewichtsbodenlösungen von je 2 Parzellen (Entnahme s. Kap. 6.1.) der Verrieselungsversuche im Januar und im März 1974 wurden auf Schwermetallgehalte untersucht. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsbodenlösungen - von dem zweiten Versuch liegen keine Analysen vor für Proben vor Behandlung - sind in Tab. 31 angegeben.

Tab. 31 : Schwermetallkonzentrationen der Gleichgewichtsbodenlösung Jembke I 1974 ($\mu\text{g/l}$) mit Variationskoeffizienten für die Probenahme

Behandlung	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
0	6,2	26,7	11,8	97	1638	11,5
200 mm	3,6	28,4	8,9	228	2684	20,8
400 mm	3,4	20,9	6,2	142	936	19,3
600 mm	2,5	19,3	8,8	142	511	27,0
+ 12 h	5,7	12,6	8,0	259	427	33,0
VK %	108	61	55	194	60	122

Mit Ausnahme von Pb ist für alle Elemente eine Konzentrationsabnahme mit steigenden Abwassergaben festzustellen. Diese Abnahme ist auf den gestiegenen pH-Wert der Bodenlösung (SOMMER 1976) zurückzuführen. Über die mit steigenden

pH-Werten abnehmende Löslichkeit von Schwermetallverbindungen und abnehmende Schwermetallkonzentration in der Bodenlösung wurde in Kap. 4 berichtet. Die pH-Werte des Abwassers liegen zwischen 7,7 und 8,1. Die Unterschiede zwischen den Behandlungen sind durch die Varianzanalyse bei sehr hohen Variationskoeffizienten für die Probenahme nur für Nickel (xx) abzusichern, für Kobalt ist die Konzentrationsabnahme durch den t-Test (x) signifikant (SOMMER 1976). Die Proben vor Behandlung (nur 2 Werte) wurden bei der statistischen Auswertung nicht berücksichtigt.

Tab. 32 : Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser Jembke I ($\mu\text{g/l}$) mit Variationskoeffizienten für die Probenahme

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Abwasser (gelöst)	0,9	15,5	1,1	7,7	94	5,7
Sickerwasser						
30-60 cm	15	11,4	2,1	35	133	6,7
60-90 cm	9,7	12,9	1,3	124	986	5,8
VK %	193	27	115	148	149	124

Die Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser sind in Tab. 32 denen des Abwassers (nur Lösungsphase) gegenübergestellt. Der Gehalt der Elemente im Abwasser ist mit Ausnahme von Co geringer als im Sickerwasser. Wegen hoher Variationskoeffizienten der Probenahme sind diese Unterschiede nur für Cu signifikant (x). Eine mögliche Konzentrationsänderung während der Passage des Sickerwassers durch die Keramikkerzen dürfte nicht aufgetreten sein. Untersuchungen von Abwässern vor und nach Kerzenpassage brachten für alle Elemente keine statistisch nachweisbaren Konzentrationsunterschiede.

Tab. 33 : Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser nach steigender Abwasserverregnung Jembke I ($\mu\text{g/l}$) mit Variationskoeffizienten für die Probenahme

Behandlung	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
0	51,0	6,5	0,1	7,5	695	3,0
200 mm	25,5	11,1	1,0	85,6	395	4,5
400 mm	6,6	11,8	1,0	54,3	630	6,1
600 mm	5,0	13,5	3,1	99,1	654	8,3
VK %	174	34	120	124	132	116

In Tab. 33 sind die durchschnittlichen Sickerwasserkonzentrationen der verschiedenen Beregnungsstufen zusammengestellt. Die Elemente zeigen keine einheitliche Tendenz. Unterschiede zwischen den Behandlungsstufen (ohne Berücksichtigung des Nullzustandes, für den nur ein Wert vorliegt) sind durch die Varianzanalyse, bei wiederum hohen Variationskoeffizienten für die Probenahme, nicht abzusichern. Damit ist mit den ausgebrachten Abwassermengen eine Anreicherung der Schwermetalle in dem in das Grundwasser ziehende Sickerwasser bei den niedrigen Schwermetallkonzentrationen nicht nachzuweisen.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der laufenden Forschungsarbeiten des Institutes für Bodenkunde und Waldernährung in den Buchen- und Fichtenbeständen des Sollings (IBP-Flächen) wurden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Frage der Umsätze der Schwermetalle Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Nickel und Blei in Wald-Ökosystemen durchgeführt.

Für die Schwermetall-Messungen stand ein Atomabsorptions-Spektrophotometer mit Graphitrohrküvette zur Verfügung, das Spuren-Bestimmungen im ppb- ($\mu\text{g/l}$)-Bereich gestattet. Hierfür mußten analytische Meßmethoden für das anfallende Probenmaterial entwickelt oder aus der Makroanalytik übernommene Verfahren den Erfordernissen der Spurenanalytik angepaßt werden.

Für die matrixarmen, wässrigen Proben (Freilandniederschlag, Kronentraufe, Stammabfluß, Sickerwässer, Gleichgewichtsbodenlösung) stellt die Anwendung dieses Verfahrens eine zufriedenstellend schnelle und sichere Methode dar. Die Schwermetall-Bestimmung in Vegetationsproben erwies sich als problematisch. Aus den getesteten Analysen-Verfahren ergab die Anwendung der Tieftemperatur-Veraschung die besten Resultate. Dennoch konnten die positiven Erfahrungen und sehr guten Ergebnisse anderer Autoren, insbesondere über Wiedergewinnungsraten nach Anwendung interner Standards, nicht nachvollzogen werden.

Für die Erfassung der Schwermetall-Umsätze, die im Wasser als Transportmedien stattfinden, wurden Messungen in 24 Monaten von August 1972 bis Juli 1974 vorgenommen. Die Schwermetall-Zufuhr mit Freilandniederschlägen im Solling beträgt für die Elemente Cd 17, Co 8, Cr 9, Cu 233, Ni 52 und Pb 527 g/ha/Jahr. Diese allgemeine Kontamination in

dem Reinluftgebiet dürfte die Grundbelastung des mitteleuropäischen Raumes darstellen.

Ein Vergleich des Schwermetall-Inputs in Niederschlägen des Freilandes mit denen der Waldbestände zeigt mit Ausnahme von Blei sowohl für den Fichten- wie auch für den Buchenbestand eine Luftfilterwirkung an, die durch Einbeziehung des Inputs in dem Streufall verstärkt wird. Diese Luftfilterung ist allerdings elementspezifisch und jahreszeitlich unterschiedlich, sie ist gering für Nickel und macht für Cadmium, Kobalt und Kupfer etwa das 1 1/2- und für Chrom das 2 1/2-fache des Freiland-Inputs aus.

Eine Gegenüberstellung von Schwermetall-Input in den Waldböden und Output mit dem Sickerwasser läßt für alle Elemente, ausgenommen Kobalt auf dem Fichtenstandort, eine Filterfunktion des Bodens erkennen. Hierfür wurden Filtermechanismen über Ausfällung und Eintauschreaktionen vermutet. Daher wurde versucht, die Bindungsformen der Schwermetalle in ausgewählten Bodenproben zu untersuchen. Die signifikanten Korrelationen zwischen der gelösten (Gleichgewichtsbodenlösung) und sorbierten Phase (austauschbar mit 0,01 N NH_4Cl) bestätigen diese Annahme.

Die im Rahmen von Forschungsarbeiten über Abwasserverrieselung auf Waldböden durchgeführte Bestimmung von Schwermetallgehalten in Abwässern wurde durch hohe Konzentrationen der Begleitelemente erschwert. Die erzielten Ergebnisse zeigen im allgemeinen niedrige Schwermetallgehalte in den kommunalen Abwässern der Stadt Wolfsburg. Eine Anreicherung der Schwermetalle in Gleichgewichtsbodenlösungen und Sickerwässern der behandelten Standorte konnte bei den ausgebrachten Mengen nicht festgestellt werden.

8. Literaturverzeichnis

- ABU-SAMRA, A., J.S. MORRIS und S. KOISTYOHANN: Wet Ashing of Some Biological Samples in a Microwave Oven. *Anal. Chem.* 47, 1475-77 (1975)
- ANDERSSON, A. und K.O. NILSSON: Enrichment of Trace Elements From Sewage Sludge Fertilizer in Soils and Plants. *Ambio* 1, 176-79 (1972)
- ARVIK, J.H. und R.L. ZIMDAHL: The Influence of Temperature, pH, and Metabolic Inhibitors on Uptake of Lead by Plant Roots. *J. Environ. Qual.* 3, 374-76 (1974)
- BAKER, A.S. und R.L. SMITH: Preparation of Solutions for Atomic Absorption Analyses of Fe, Mn, Zn and Cu in Plant Tissue. *Food Chem.* 22, 103-07 (1974)
- BARNARD, W.M. und M.J. FISHMAN: Evaluation of the Use of the Heated Graphite Atomizer for the Routine Determination of Trace Metals in Water. *Atomic Absorption Newsletter* 12, 118-24 (1973)
- BARON, H.: Die kolorimetrische Bestimmung der Mikronährstoffe Co, Mo, Fe, Zn, Mn und Cu nebeneinander in Rauhfutter. *Landwirtsch. Forsch.* 6, 13-20 (1954)
- BETHEA, R.M. und N.J. BETHEA: Consequences of lead in the ambient environment: An analysis. *Residue Reviews* 54, 55-77 (1975)
- BOSWELL, F.C.: Municipal Sewage Sludge and Selected Element Application to Soil: Effect on Soil and Fescue. *J. Environ. Qual.* 4, 267-73 (1975)
- BOUWER, H. und R.L. CHANEY: Land Treatment of Wastewater. *Adv. Agron.* 26, 133-75 (1974)
- BOWEN, H.J.M.: Problems in the Elementary Analysis of Standard Biological Materials. *J. Radioanal. Chem.* 19, 215-26 (1974)
- BRADFORD, G.R., F.L. BAIS und V. HUNSAKER: Trace and Major Element Contents of Soil Saturation Extracts. *Soil Sci.* 112, 225-30 (1971)
- BRADFORD, G.R. et al.: Trace Element Concentrations of Sewage Treatment Plant Effluents and Sludges; Their Interactions with Soils and Uptake by Plants. *J. Environ. Qual.* 4, 123-27 (1975)
- BRADY, D.V. et al.: Direct Determination of Lead in Plant Leaves Via Graphite Furnace Atomic Absorption. *Atomic Absorption Newsletter* 13, 118-19 (1974)
- BRUMSACK, H.-J.: Die Analyse potentiell toxischer Schwermetalle in Boden- und Pflanzenproben in der Umgebung von Ziegeleien. Diplom-Arbeit, Inst. f. Geochemie, Göttingen (1975)
- BURKITT, A., P. LESTER und G. NICKLESS: Distribution of Heavy Metals in the Vicinity of an Industrial Complex. *Nature* 238, 327-28 (1972)

- BUTTGEREIT, G.: Atomabsorptions-, Flammenemissions- und Atomfluoreszenzspektroskopie. In: *Methodicum Chemicum* (F. Korte, ed.), Bd. 1, 736-52, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
- CARY, E.E. und W.H. ALLAWAY: Determination of Chromium in Plants and Other Biological Materials. *J. Agric. Food Chem.* 19, 1159-61 (1971)
- CRECELIUS, E.A., C.J. JOHNSON und G.C. HOFER: Contamination of Soils Near a Copper Smelter by Arsenic, Antimony and Lead. *Water Air Soil Poll.* 3, 337-42 (1974)
- DROZDOVA, V.M. und E.P. MAKHON'KO: Content of Trace Elements in Precipitation. *J. Geophys. Res.* 75, 3610-12 (1970)
- ELLENBERG, H. (ed.): *Methods and Results of Ecosystem Research in the German Solling Project. Ecological Studies 2 (Integrated Experimental Ecology)*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1971)
- ELLIS, B.G. und B.D. KNEZEK: Adsorption Reactions of Micronutrients in Soils. In: MORIWEEDT et al. (1972), S. 59-78
- ERNST, W.: Zink- und Cadmium-Immissionen auf Böden und Pflanzen in der Umgebung einer Zinkhütte. *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* 85, 295-300 (1972)
- EWING, G.W.: *Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie. Dipl.-Ing. Rudolf Bohmann Industrie- und Fachverlag, Wien Heidelberg* (1964)
- FABRY, I. und P. NANGNIOT: La calcination a basse température I. *Analisis* 1, 117-20 (1972)
- FABRY, I. und P. NANGNIOT: La calcination a basse température II. *Analisis* 1, 177-82 (1972)
- FACCHINETTI, M., R.L. GRASSI und A.L. DIEZ: Cobre, Cinc, Manganese y Hierro extractables en suelos por espectrofotometria de absorcion atomica. *Agrochimica* 17, 413-23 (1973)
- FASSBENDER, H.W. und E. AHRENS: *Arbeitsvorschriften Chemische Laboratorien, Praktikumsanleitung. Inst. f. Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen* (1975)
- FASSBENDER, H.W. und G. SEEKAMP: Zur Erfassung der leichtlöslichen Bindungsformen der Schwermetalle (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) im Boden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 22, 427-32 (1975)
- FASSBENDER, H.W. und G. SEEKAMP: Fraktionierungs- und Löslichkeitsuntersuchungen der Bindungsformen von Schwermetallen - Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Pb - im Boden. *Geoderma* 10, 55-69 (1976)
- FERNANDEZ, F.J. und D.C. MANNING: Atomic Absorption Analysis of Metal Pollutants in Water Using a Heated Graphite Atomizer. *Atomic Absorption Newsletter* 10, 65-69 (1971)
- FLETCHER, K.: Direct Determination of Lead in Plant Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Sci. Food Agric.* 22, 260-61 (1971)

- LA FLEUR, P.D.: Biological Matrix Standard Reference Materials for Trace Element Determinations. *J. Radioanal. Chem.* 19, 227-32 (1974)
- FÖRSTNER, U. und G. MÜLLER: Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1974)
- DE GALAN, L.: On Sensitivity and Detection Limit with Reference to Flame Spectrometry. *Spectrosc. Letters* 3, 123-27 (1970)
- GELMAN, A.L.: Determination of Cobalt in Plant Material by Atomic Absorption. *J. Sci. Food Agric.* 23, 299-305 (1972)
- GEORGII, H.-W. et al.: Die Verteilung von Schwermetallen in reiner und verunreinigter Atmosphäre (VDI-Kolloquium Düsseldorf 1973). *VDI-Berichte* 203, 68-70, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1974)
- GILBERT, T.R. und A.M. CLAY: Determination of Chromium in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 67, 289-95 (1973)
- GIORDANO, P.M., J.J. MORIVIEDT und D.A. MAYS: Effect of Municipal Wastes on Crop Yields and Uptake of Heavy Metals. *J. Environ. Qual.* 4, 394-99 (1975)
- GIRON, H.C.: Comparison Between Dry Ashing and Wet Digestion in the Preparation of Plant Material for Atomic Absorption Analysis. *Atomic Absorption Newsletter* 12, 28-29 (1973)
- GLETT, C.E. und W.D. HOLLAND: Use of Electrically Exited Oxygen for the Low Temperature Decomposition of Organic Substances. *Anal. Chem.* 34, 1454-57 (1962)
- GOODMAN, G.T. und T.M. ROBERTS: Plants and Soils as Indicators of Metals in the Air. *Nature* 231, 287-92 (1971)
- GRIMME, H.: Fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Böden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd.* 116, 207-22 (1967)
- HABERER, K. und S. NORMANN: Metallspuren im Wasser. *Vom Wasser* 38, 157-82 (1971)
- HAGHIRI, F.: Plant Uptake of Cadmium as Influenced by Cation Exchange Capacity, Organic Matter, Zinc, and Soil Temperature. *J. Environ. Qual.* 3, 180-83 (1974)
- HAHNE, H.C.H. und W. KROONIEJE: Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants: Hg (II), Cd (II), Zn (II) and Pb (II). *J. Environ. Qual.* 2, 444-500 (1973)
- HANSEN, P.: Die flammenlose Atomabsorptions-Spektrophotometrie als neue Technik zur mikroanalytischen Metallspurenbestimmung. *Boden-seewerk Perkin Elmer, Überlingen* (1971)

- HARTKAMP, H.: Methoden und Ergebnisse der Messung von Pb-, Zn- und Cd-Immissionen in Großstädten und in der Nähe von Emittenten (VDI-Kolloquium Düsseldorf 1973). VDI-Berichte 203, 65-68, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1974)
- HASEL, K.: Waldwirtschaft und Umwelt. Verlag Paul Parey, Hamburg Berlin (1971)
- HEINRICHS, H.: Die Bestimmung von Cd, Sb, Hg, Tl, Pb, Bi in Gesteinen und Gewässern mit der flammenlosen AAS. Dissertation, Göttingen (1975)
- HENDERSON, G.S. et al.: Walker Branch Watershed: A Study of Terrestrial and Aquatic System Interaction. In: Env. Sci. Div., Publication No. 653, 75-80, Oak Ridge National Lab. (1975)
- HILDEBRAND, E.E.: Die Bindung von Immissionsblei in Böden. Freiburger Bodenkundl. Abhandlungen H. 4, Freiburg (1974)
- VAN HOOK, R.I. et al.: Toxic Materials in the Environment. In: Env. Sci. Div., Publication No. 653, 94-102, Oak Ridge National Lab. (1975)
- HOOVER, W.L., J.C. REAGOR und J.C. GARNER: Extraction and Atomic Absorption Analysis of Lead in Plant and Animal Products. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 52, 708-14 (1969)
- HOPKINSON, I.M., R.H. WILSON und B.N. SMITH: Lead Levels in Plants. Naturwissenschaften 59, 421-22 (1972)
- HUFFMANN, Jr., E.W.D. und J.F. HODGSON: Distribution of Cadmium and Zinc/Cadmium Ratios in Crops from 19 States East of the Rocky Mountains. J. Environ. Qual. 2, 289-91 (1973)
- JOHN, M.K.: Cadmium Uptake by Eight Food Crops as Influenced by Various Soil Levels of Cadmium. Environ. Poll. 4, 7-15 (1973)
- KAHN, H.L.: The Determination of Metallic Elements in Wastes and Waters with the Graphite Furnace. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 3, 121-31 (1973)
- KAHN, H.L., F.J. FERNANDEZ und S. SLAVIN: The Determination of Lead and Cadmium in Soils and Leaves by Atomic Absorption Spectroscopy. Atomic Absorption Newsletter 11, 42-45 (1972)
- KAISER, H. und H. SPECKER: Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Z. Anal. Chem. 149, 46-66 (1956)
- KAISER, G., P. TSCHÖPEL und G.TÖLG: Aufschluß mit aktiviertem Sauerstoff bei Bestimmung extrem niedriger Spurenelementgehalte in organischem Material. Z. Anal. Chem. 253, 177-79 (1971)
- KELLER, T.: Der jetzige Bleigehalt der Vegetation in der Nähe schweizerischer Autostraßen. Z. Präventivmedizin 15, 235-43 (1970)
- KETTNER, H.: Vorträge Jahrestagung Köln 1964. Schriftenreihe Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 22 (1964)

- KHANNA, P.K.: Düngungsversuche in Waldbeständen des Sollings. Unveröffentlichtes Manuskript, Inst. f. Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen (1976)
- KLOKE, A. und K. RIEBARTSCH: Verunreinigung von Kulturpflanzen mit Blei aus Kraftfahrzeugabgasen. *Naturwissenschaften* 51, 367-68 (1964)
- KNAPP, G., B. SADJADI und H. SPITZI: Verhalten flüchtiger Elemente bei der Veraschung organischer Matrices mit Chlorsäure. *Z. Anal. Chem.* 274, 275-78 (1975)
- KOCH, O.G. und G.A. Koch-Dedic: *Handbuch der Spurenanalyse*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1974)
- DE KONING, H.W.: Lead and Cadmium Contamination in the Area Immediately Surrounding a Lead Smelter. *Water Air Soil Poll.* 3, 63-70 (1974)
- KOTZ, L. et al.: Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß. *Z. Anal. Chem.* 260, 207-09 (1972)
- KUWATA, K., K. HISATONI und T. HASEGAWA: The Rapid Determination of Trace Amounts of Cadmium and Copper in River and Sea Water by Atomic Absorption Spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter* 10, 11-15 (1971)
- LAGERWERFF, J.V.: Lead, Mercury and Cadmium as Environmental Contaminants. In: MORTVEDT et al. (1972), S. 593-636
- LAGERWERFF, J.V. und D.L. BROWER: Exchange Adsorption of Trace Quantities of Cadmium in Soils Treated with Chlorides of Aluminium, Calcium and Sodium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 734-37 (1972)
- LAGERWERFF, J.V. und D.L. BROWER: Exchange Adsorption or Precipitation of Lead in Soils Treated with Chlorides of Aluminium Calcium and Sodium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 11-13 (1973)
- LAGERWERFF, J.V. und A.W. SPECHT: Contamination of Roadside Soil and Vegetation with Cadmium, Nickel, Lead and Zinc. *Environ.Sci. Technol.* 4, 583-86 (1970)
- Mc LAREN, R.G. und D.V. CRAWFORD: Studies on Soil Copper. I. The Fractionation of Copper in Soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-181 (1973)
- Mc LAREN, R.G. und D.V. CRAWFORD: Studies on Soil Copper. II. The Specific Adsorption of Copper by Soils. *J. Soil Sci.* 24, 443-52 (1973)
- LAZRUS, A.L., E. LORANGE und I.P. LODGE, Jr.: Lead and Other Metal Ions in United States Precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 4, 55-58 (1970)
- LERCHE, H. und S.W. BRECKLE: Blei im Ökosystem Autobahnrand. *Naturwissenschaften* 61, 218 (1974)
- LINDSAY, W.L.: Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils. In: MORTVEDT et al. (1972), S. 41-57

- LISK, D.J.: Trace Metals in Soils, Plants and Animals. *Adv. Agron.* 24, 267-325 (1972)
- LITTLE, P. und M.H. MARTIN: A survey of Zn, Pb and Cd in soil and natural vegetation around a smelting complex. *Environ. Poll.* 3, 241-54 (1972)
- VAN LOON, J.C., J. LICHTWA und D. RUITAN: A Study of the Determination and Distribution for Cadmium in Samples Collected in a Heavily Industrialized and Urbanized Region (Metropolitan Toronto). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 3, 147-60 (1973)
- LJECKE, W. et al.: Interferenzprobleme bei der flammenlosen Atomabsorptions-Spektralanalyse geochemischer Proben. *N. Jahrbuch Miner. Abh.* 120, 178-204 (1974)
- LYON, G.L. et al.: Some Trace Elements in Plants from Serpentine Soils. *N. Z. J. Sci.* 13, 133-39 (1970)
- MARIÉE, M. und M. PINTA: Terminologie en Absorption Atomique. *Methodes Phys. Anal. (GAMS)* 6, 361-68 (1970)
- MASSMANN, H.: Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette. *Spectrochim. Acta* 23-B, 215-26 (1968)
- MASSMANN, H.: Entwicklungsstand der Atomabsorptionsspektrometrie. *Angew. Chem.* 86, 542-52 (1974)
- MATHIEU, P.: Apports chimiques par les precipitations atmospheriques en savanne et son foret. These, Universite des Nice (1972)
- MAYER, R.: Bioelement-Transport im Niederschlagswasser und in der Bodenlösung eines Wald-Ökosystems. *Göttinger Bodenkundl. Berichte* 19, 1-119 (1971)
- MAYER, R.: Ermittlung des Stoffaustrags aus Böden mit dem Versickerungswasser. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 20, 292-99 (1974)
- MAYER, R. und B. ULRICH: Conclusions on the filtering action of forest from ecosystem analysis. *Oecol. Plant.* 9, 157-68 (1974)
- MORSCHES, B. und G. TÖLG: Beiträge zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material bei begrenzter Einwaage, I. Der Aufschluß. *Z. Anal. Chem.* 219, 61-68 (1966)
- MORVEDT, J.J., P.M. GIORDANO und W.L. LINDSAY (ed.): Micronutrients in Agriculture, Soil Science Society of Amerika, Madison (1972)
- MÜLLER, U. und H. WINDEMANN: Über die Bestimmung von Mengenelementen und Spurenelementen in Lebensmitteln und Trinkwasser mit der Atomabsorptions-Spektrophotometrie. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* 43, 485-511 (1972)
- MUZARELLI, R.A.A. und R. ROCCHETTI: The Determination of Copper in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry with a Graphite Atomizer after Elution from Chitosan. *Anal. Chim. Acta* 69, 35-42 (1974)

- NISHITA, H. und R.M. HANG: Water and Ammonium Acetate-Extractable Zn, Mn, Cu, Cr, Co and Fe in Heated Soils. *Soil Sci.* 118, 421-24 (1974)
- NIX, J. und T. GOODWIN: The Simultaneous Extraction of Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Cr, Pb and Zn from Natural Water of Determination by Atomic Adsorption Spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter* 9, 119-22 (1970)
- NORVELL, W.A.: Equilibria of Metal Chelates in Soil Solution. In: MORTVEDT et al. (1972), S. 115-38
- OELSCHLÄGER, W. und L. BESTENLEHNER: Bestimmung von Cadmium in biologischen und anderen Materialien mit Hilfe der AAS. 1. Mitteilung: Fehlermöglichkeiten und deren Eliminierung bei der Veraschung und Herstellung der Analysenlösung. *Landwirtsch. Forsch.* 27, 62-69 (1974)
- OELSCHLÄGER, W. und E. BÜHLER: Bestimmung von Cadmium in biologischen und anderen Materialien mit Hilfe der AAS. 2. Mitteilung: Fehlermöglichkeiten und deren Eliminierung bei der AAS-Bestimmung. *Landwirtsch. Forsch.* 27, 70-79 (1974)
- OKUSU, H. et al.: Determination of Cd, Zn, Cu and Pb in Waste Water by Atomic Absorption Spectrometry. *Japan Analyst (Bunseki Kagaku)* 22, 84-91 (1973)
- PAGE, A.L. und F.T. BINGHAM: Cadmium residues in the environment. *Residue Reviews* 48, 1-44 (1973)
- PAGE, A.L. und T.J. GANJE: Accumulations of Lead in Soils for Regions of High and Low Motor Vehicle Traffic Density. *Environ. Sci. Technol.* 4, 140-42 (1970)
- PAUS, P.E.: The Application of Atomic Absorption Spectroscopy to the Analysis of Natural Waters. *Atomic Absorption Newsletter* 10, 69-71 (1971)
- PAUS, P.E.: Determination of Some Heavy Metals in Sea Water by AAS. *Z. Anal. Chem.* 264, 118-22 (1973)
- PAVLOV, M.B.: Bioelement-Inventur von Buchen- und Fichtenbeständen im Solling. *Göttinger Bodenkundl. Berichte* 25, 1-174 (1972)
- PEIRSON, D.H. et al.: Trace Elements in the Atmospheric Environment. *Nature* 241, 252-256 (1973)
- PISCATOR, M.: Cadmium and Public Health (VDI-Kolloquium Düsseldorf 1973). *VDI-Berichte* 203, 46-49, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf (1974)
- PREMI, P.R. und A.H. CORNFIELD: Determination of Total Cu, Zn, Fe, Mn and Cr in Plant Materials and Organic Residues by Extraction with Hydrochloric Acid followed by Atomic Absorption Spectroscopy. *Spectrovision* 19, 15-16 (1968)
- RAMIREZ-MUÑOZ, J.: Atomic-Absorption-Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry. Elsevier Publishing Company, Amsterdam London New York (1968)

- RAITONETTI, A.: Determination of Soluble Cadmium, Lead, Silver and Indium in Rainwater and Stream Water with the Use of Flameless Atomic Absorption. *Anal. Chem.* 46, 739-41 (1974)
- ROBERTS, T.M. et al.: Lead Contamination around Secondary Smelters: Estimation of Dispersal and Accumulation by Humans. *Science* 1986, 1120-23 (1974)
- ROLFE, G.L.: Lead Distribution in Tree Rings. *Forest Sci.* 20, 283-86 (1974)
- ROOS, J.T.H.: Quantitative evaluation of atomic absorption error functions. *Spectrochim. Acta* 28-B, 407-15 (1973)
- RUPPERT, H.: Geochemical Investigations on Atmospheric Precipitation in a Mediumsized City (Göttingen, F.R.G.). *Water Air Soil Poll.* 4, 447-60 (1975)
- SACHS, L.: *Statistische Auswertungsmethoden*. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1972)
- SCHLATTER, J.E.: Veränderungen in den Parametern des Nährstoffhaushaltes eines Fichtenbestandes ein Jahr nach einer Mineraldüngung. *Göttinger Bodenkundl. Berichte* 31, 91-220 (1974)
- SCHLESINGER, W.H., W.A. REINERS und D.S. KNOPMAN: Heavy Metal Concentrations and Deposition in Bulk Precipitation in Montane Ecosystems of New Hampshire, USA. *Environ. Poll.* 6, 39-47 (1974)
- SCHLICHTING, E.: Schwermetalle in typischen Böden der nordwestdeutschen Moränenlandschaft. *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk.* 110, 93-108 (1965)
- SCHLIPKÖTER, H.W. und F. POIT: Die gesundheitliche Bedeutung von Blei (VDI-Kolloquium 1973). *VDI-Berichte* 203, 24-29, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1974)
- SCHOLL, G.: Ermittlung über die Belastung der Vegetation durch Schwermetalle in verschiedenen Immissionsgebieten (VDI-Kolloquium 1973). *VDI-Berichte* 203, 90-93, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1974)
- SCHRAMMEL, P.: Determination of eight metals in the International Biological Standard by flameless AAS. *Anal. Chim. Acta* 67, 69-77 (1973)
- SEGAR, D.A.: Atom Reservoir Atomic Absorption. Application to Marine Environmental Samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 3, 107-19 (1973)
- SEGAR, D.A. und I.L. GILIO: The Determination of Trace Transition Elements in Biological Tissues Using Flameless Atom Reservoir Atomic Absorption. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2, 291-301 (1973)
- SEGAR, D.A. und J.G. GONZALEZ: Evaluation of Atomic Absorption with a Heated Graphite Atomizer for the Direct Determination of Trace Transition Metals in Sea Water. *Anal. Chim. Acta* 58, 7-14 (1972)
- SIDLE, R.C., J.E. HOOK und L.T. KARDOS: Heavy Metals Application and Plant Uptake in a Land Disposal System for Waste Water. *J. Environ. Qual.* 5, 97-102 (1976)

- SILLEN, L.G. und A.E. MARTELL: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Special Publication No 17, The Chemical Society, London (1964)
- SILLEN, L.G. und A.E. MARTELL: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Special Publication No 25, The Chemical Society, London (1971)
- SIMMONS, W.J.: Determination of Low Concentrations of Cobalt in Plant Material by Atomic Absorption Spectrophotometry. Anal. Chem. 45, 1947-49 (1973)
- SMITH, W.H.: Air Pollution-Effects on the Structure and Function on the temperate Forest Ecosystem. Environ. Poll. 6, 111-29 (1974)
- SÖDERLUND, R.: Some preliminary views on the atmospheric transport of Matter to the Baltic Sea. Report AC - 31, Dept. of Meteorology, Univ. of Stockholm and Intern. Meteorological Inst. in Stockholm (1975)
- SOMMER, U.: Untersuchungen zur Ausbringung von Abwasser in Waldbeständen. Dissertation, Göttingen (1976)
- TAKAGI, Y. und M. SATAKE: Low Temperature Ashing Technique for the Determination of Cadmium in Unpolished Rice by Atomic Absorption. Nippon Kagaku Kaishi 11, 2207-08 (1972)
- TEWORTE, W.: Pb, Zn, Cd - Gewinnung, Einsatz und Emissionen (VDI-Kolloquium Düsseldorf 1973). VDI-Berichte 203, 5-14, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1974)
- TILLER, K.G., J.L. HONEYSEIT und M.P.C. DE VRIES: Soil Zinc and its Uptake by Plants. I. Isotopic Exchange Equilibria and the Application of Tracer Techniques. Aust. J. Soil Res. 10, 151-64 (1972)
- TILLER, K.G., J.L. HONEYSEIT und M.P.C. DE VRIES: Soil Zinc and its Uptake by Plants. II. Soil Chemistry in Relation to Prediction of Availability. Aust. J. Soil Res. 10, 165-82 (1972)
- TÖLG, G.: Zur Frage systematischer Fehler in der Spurenanalyse der Elemente. Vom Wasser 40, 181-206 (1973)
- TRIERWEILER, J.F. und W.L. LINDSAY: EDTA-Ammonium Carbonate Soil Test for Zinc. Soil Sci. Amer. Proc. 33, 49-54 (1969)
- ULRICH, B.: Kationenaustausch - Gleichgewichte in Böden. Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenkd. 113, 141-59 (1966)
- ULRICH, B.: Die Filterfunktion von Böden, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 16, 123-29 (1972)
- ULRICH, B.: Stoffhaushalt von Waldökosystemen. Vorlesungsskripte, Inst. f. Bodenkunde und Waldernährung, Göttingen (1975)
- ULRICH, B., E. AHRENS und M. ULRICH, 1971: Soil Chemical Differences between Beech and Spruce Sites - an Example of the Methods Used. In: ELLENBERG (1971), S. 171-89
- ULRICH, B. et al.: Modelling of Bioelement Cycling in a Beech Forest of Solling District. Göttinger Bodenkundl. Berichte 29, 1-54 (1973)

- ULRICH, B., R. MAYER und H. HELLER: Data Analysis and Data Synthesis of Forest Ecosystems. Göttinger Bodenkundl. Berichte 30, 1-458 (1974)
- VETTER, H. und R. MÄHLHOP: Untersuchungen über Blei-, Zink- und Fluor-Immissionen und dadurch verursachte Schäden an Pflanzen und Tieren. Landwirtsch. Forsch. 24, 294-315 (1971)
- DE VRIES, M.P.C., K.G. TILLER und R.S. BECKWITH: Sources of Error in the Determination of Cd and Pb in Plant Material by Atomic Absorption. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 6, 629-40 (1975)
- WALSH, A.: The Application of Atomic-Absorption Spectra to Chemical Analysis. Spectrochim. Acta 7, 108-17 (1955)
- WELZ, B.: Atom-Absorptions-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim (1975)
- WELZ, B. und E. WIEDEKING: Einsatz der flammenlosen Atom-Absorption zur Bestimmung von Spurenmetallen in Wasser und Abwasser. Z. Anal. Chem. 264, 110-18 (1973)
- YAMAMOTO, Y. et al.: Determination of a Trace Amount of Cd, Zn, Pb and Cu in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry Combined with Solvent Extraction. Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 20, 347-54 (1971)
- YAMASAKI, S., A. YOSHINO und A. KISHITA: The Determination of Sub-microgram Amounts of Elements in Soil Solution by Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry with a Heated Graphite Atomizer. Soil Sci. Plant Nutr. 21, 63-72 (1975)
- ZOOK, E., F. GREENE und E. MORRIS: Nutrient Composition of Selected Wheats and Wheat Products. VI. Distribution of Mn, Cu, Ni, Zn, Mg, Pb, Sn, Cd, Cr and Se as Determined by Atomic Absorption Spectroscopy and Colorimetry. Cereal Chem. 47, 720-31 (1970)
- ZUBER, R.: Die Bestimmung des Bleis in pflanzlichem Material mit Hilfe des Atomabsorptionsspektrophotometers. Mitt. Geb. Lebensmittel-unters. Hyg. 63, 229-39 (1972)

9. Tabellenanhang

Tab. I : Wiedergewinnung von Schwermetallen ($\mu\text{g/l}$) in Abhängigkeit von Lösungsgenossen (mg/l) in wässrigen Testlösungen

		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Angebot		2,0	5,0	10,0	10,0	40,0	40,0
	(pH)	(5,9)	(4,2)	(4,0)	(5,2)	(3,4)	(4,1)
Na	17,2 (3,6)	2,0	5,0	10	10,5	40	40
K	14,3 (3,7)	2,0	5,0	10	11	40	40
Ca	10,0 (3,2)	1,95	4,9	14	10	40	40
Mg	5,0 (3,2)	2,2	5,0	14	11	39	40
Mn	5,0 (3,1)	2,3	5,0	11	10,5	40	42
Fe	2,0 (3,2)	2,2	5,3	10	12	40	44
Al	2,5 (3,1)	2,0	5,1	12	10	40	44
N	5,0 (3,2)	1,9	5,0	10	11	40	44
P	1,0 (3,1)	1,95	5,0	11	10,5	35	40
S	18,9 (2,9)	2,1	4,9	10	10,5	40	44
Σ	Σ (3,7)	1,95	5,1	12	10	40	40

Angebot		5,0	10,0	20,0	100	100	60
	(pH)	(5,6)	(3,9)	(3,7)	(4,0)	(3,1)	(4,5)
Na	17,2 (3,0)	5,0	8	19	95	100	60
K	14,3 (2,9)	5,1	10	21	90	105	60
Ca	10,0 (2,9)	5,0	10	20	105	105	60
Mg	5,0 (2,9)	5,0	10,5	28	95	95	60
Mn	5,0 (2,9)	5,6	10	20	105	100	60
Fe	2,0 (2,8)	5,6	10,5	21	95	110	60
Al	2,5 (2,8)	5,0	10	25	105	105	60
N	5,0 (3,0)	5,6	8	21	105	105	62
P	1,0 (2,9)	4,5	10,5	20	100	100	62
S	18,9 (2,7)	5,0	10,5	20	95	100	60
Σ	Σ (3,2)	4,5	12	23	105	95	62

Angebot		10	50	40	400	400	100
	(pH)	(5,5)	(3,3)	(3,4)	(3,4)	(3,4)	(3,9)
Na	17,2 (3,0)	10	50,5	42	375	410	92
K	14,3 (2,9)	10	50	40	375	410	94
Ca	10,0 (2,7)	10,5	50	40	405	405	89
Mg	5,0 (2,9)	10	49,5	49	380	450	92
Mn	5,0 (2,8)	11	50,5	45	405	405	100
Fe	2,0 (2,8)	11	53	42	425	410	110
Al	2,5 (2,7)	10	50	39	405	400	110
N	5,0 (2,9)	10	50	40	380	430	100
P	1,0 (2,8)	9,5	50	40	400	400	100
S	18,9 (2,6)	10	48	39	425	420	105
Σ	Σ (3,2)	8	57	40	390	400	100

Tab. II : Schwermetallkonzentrationen im Freilandniederschlag ($\mu\text{g}/\text{l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	132	,47	,07	,01	,00	,01	,00	11,5	2,8	,51	,50	21,0	4,6
Sep 72	59	,67	,03	,01	,00	,01	,00	29,0	2,1	,17	,16	27,3	4,8
Okt 72	28	,90	,00	,01	,00	,01	,00	14,5	1,3	,17	,16	19,3	2,8
Nov 72	108												
Dez 72	19												
Jan 73	60	1,87	,19	,17	,16	,01	,00	45,7	9,7	8,00	2,31	78,7	7,7
Feb 73	103	,63	,09	,17	,16	,34	,33	20,3	3,3	5,33	2,85	60,7	4,6
Mär 73	57	,83	,07	,34	,33	,34	,33	71,7	30,0	22,00	16,62	87,7	4,8
Apr 73	134	,90	,25	,67	,66	,67	,66	31,0	2,0	9,00	1,73	50,0	4,0
Mai 73	82	1,53	,07	,17	,16	1,00	,50	22,0	1,0	4,33	1,20	68,0	3,1
Jun 73	48	,70	,15	,67	,33	1,33	,33	24,0	8,1	5,67	1,76	26,3	3,2
Jul 73	111	,50	,06	,17	,16	,67	,66	22,3	7,8	,67	,66	27,0	,6
Aug 73	39												
Sep 73	91	3,40	1,61	,01	,00	2,07	2,00	32,7	8,6	,67	,66	46,7	6,0
Okt 73	126	,77	,03	2,67	,33	1,01	1,00	13,3	,7	5,67	1,45	44,3	3,5
Nov 73	100	,87	,03	1,34	,66	,01	,00	18,3	3,8	4,67	2,03	60,0	7,6
Dez 73	116	7,90	1,40	1,00	1,15	4,00	1,50	13,0	8,4	2,00	5,75	100,0	11,3
Jan 74	89	3,97	1,20	2,67	,88	,67	,66	5,3	3,4	12,33	,88	71,7	6,0
Feb 74	68	3,90	1,57	1,01	1,00	1,01	1,00	10,0	,6	2,67	1,20	85,0	7,6
Mär 74	46	2,97	,60	1,00	,57	1,00	,00	24,3	3,5	11,33	3,33	40,3	12,9
Apr 74	15	1,23	,12	,67	,33	1,00	,00	37,3	6,7	14,00	6,66	13,3	6,0
Mai 74	69	1,40	,15	1,00	,57	1,01	1,00	35,0	4,0	18,67	6,57	65,0	2,9
Jun 74	120	1,20	,36	3,00	1,15	1,00	,00	25,3	7,1	2,00	,58	55,3	2,7
Jul 74	124	,80	,12	1,33	,00	1,33	,33	32,0	3,5	2,00	1,53	57,7	2,2

Tab. III : Schwermetallkonzentrationen im Bestandesniederschlag (Kronentraufe) Buche, ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m ²	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	90	,97	,12	,01	,00	,01	,00	13,3	3,0	,01	,00	15,3	2,3
Sep 72	38	1,13	,18	,01	,00	,01	,00	10,0	3,5	2,34	2,33	8,0	2,0
Okt 72	16	,80	,50	,83	,33	,01	,00	22,0	1,5	1,01	1,00	2,7	1,4
Nov 72	74	2,37	,18	,84	,60	,01	,00	38,0	2,0	1,01	1,00	29,3	2,3
Dez 72	8												
Jan 73	51	2,40	,23	1,17	,17	3,83	1,01	43,3	4,4	,34	,33	64,7	13,1
Feb 73	80	3,43	,34	,50	,29	3,83	3,09	25,0	,0	,34	,33	44,7	3,7
Mär 73	45	,90	,06	,17	,16	,83	,17	32,3	1,5	2,67	2,66	40,7	2,9
Apr 73	93	1,03	,13	,17	,16	1,50	,76	20,0	1,2	3,67	3,66	41,7	3,5
Mai 73	50	2,33	,09	1,67	1,20	5,33	,33	28,0	5,5	11,33	,67	51,7	21,7
Jun 73	28	1,35	,15	,50	,00	1,50	,00	34,5	2,5	9,50	,50	16,0	,0
Jul 73	73	,67	,03	,50	,00	,83	,17	15,0	,6	3,00	,58	14,0	1,5
Aug 73	22												
Sep 73	53	1,07	,22	,67	,33	4,00	,58	17,3	5,2	1,67	1,66	2,3	,3
Okt 73	81	,80	,12	1,33	,33	,34	,33	11,7	,7	4,67	1,33	8,3	2,0
Nov 73	68	1,43	,15	,01	,00	,34	,33	14,0	1,2	16,67	7,26	21,7	,9
Dez 73	100	9,57	2,53	,34	,33	1,67	,33	19,7	5,4	6,00	2,08	85,0	5,0
Jan 74	60	7,40	3,15	,34	,33	2,67	,33	12,7	1,3	9,00	2,08	91,7	6,0
Feb 74	55	14,60	4,25	1,00	,00	1,00	,57	13,3	,7	5,00	,58	85,0	5,0
Mär 74	32	4,47	,88	1,00	,57	1,34	,66	29,0	5,5	6,00	1,00	58,3	6,7
Apr 74	10	2,43	,09	,67	,33	2,34	1,20	56,7	11,7	4,67	,33	13,3	8,3
Mai 74	46	1,67	,28	,34	,33	1,67	,88	23,3	1,2	9,33	5,46	30,0	5,0
Jun 74	78	1,37	,09	3,33	,67	,67	,33	35,7	2,3	2,00	,58	26,7	,9
Jul 74	84	,80	,06	1,67	,67	1,33	,33	46,0	7,0	1,00	,00	21,3	8,8

Tab. IV : Schwermetallkonzentrationen im Stammablauf (Buche) ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	9	,90	,26	3,33	,33	,01	,00	174	93	,01	,00	12	2,3
Sep 72	8	2,53	,52	1,00	,57	,01	,00	313	74	,01	,00	23	5,5
Okt 72	5	1,83	1,59	2,83	1,09	,17	,16	29	11	,01	,00	14	5,9
Nov 72	17	6,83	1,42	1,17	,60	,01	,00	90	27	2,00	1,52	81	41,3
Dez 72	2	20,13	5,35	2,50	,76	,17	,16	218	34	1,84	,92	159	44,7
Jan 73													
Feb 73													
Mär 73													
Apr 73	16	3,87	,64	,83	,17	4,67	1,20	200	87	5,00	2,00	60	5,8
Mai 73	12	5,47	,83	1,67	,33	10,33	,88	608	451	10,33	,33	147	26,8
Jun 73	5	5,80	,15	2,00	,58	13,67	6,19	396	221	61,67	29,68	67	4,5
Jul 73	16	1,63	,09	,34	,16	1,33	,33	156	98	10,67	,67	28	1,7
Aug 73													
Sep 73	9												
Okt 73	20	,80	,00	3,00	1,00	1,01	1,00	207	193	7,50	2,50	90	60,0
Nov 73	11	3,45	,55	3,00	1,00	5,50	,50	333	317	13,50	1,50	135	45,0
Dez 73													
Jan 74	9	3,05	,85	3,00	2,00	6,50	,50	89	62	12,00	,00	123	2,5
Feb 74	7	,90	,30	2,50	,50	,51	,49	43	27	3,00	,00	35	5,0
Mär 74	4	,20	,10	1,00	,00	,51	,49	41	14	11,00	6,00	52	22,5
Apr 74													
Mai 74	10	2,10	,30	,51	,50	5,00	,00	55	24	5,00	,00	73	27,5
Jun 74	14	1,90	,70	3,00	,00	4,50	3,50	26	3	1,50	,50	41	1,5
Jul 74	18	1,20	,00	1,00	,00	2,50	,50	20	9	,50	,50	31	1,0

Tab. V : Schwermetallkonzentrationen im Bestandesniederschlag (Kronentraufe) Fichte, ($\mu\text{g}/\text{l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	88	1,63	,44	,01	,00	,01	,00	24,8	2,4	3,3	1,8	45,3	15,5
Sep 72	37	2,93	,22	,01	,00	,07	,06	36,5	5,1	5,5	2,8	51,7	7,8
Okt 72	20	7,73	1,27	,01	,00	,51	,49	43,5	4,3	5,3	2,4	17,7	1,2
Nov 72	74	5,27	,46	,01	,00	,17	,16	42,0	2,6	3,3	1,9	58,3	4,4
Dez 72	78												
Jan 73	49	6,97	,09	4,33	,33	7,00	2,47	72,3	1,5	6,0	2,3	82,3	5,0
Feb 73	76	3,00	,15	1,67	,88	1,00	,29	30,0	2,5	,7	,7	46,0	3,5
Mär 73	51	1,57	,65	3,34	2,40	,67	,44	162,7	109,5	11,7	10,2	31,7	13,2
Apr 73	89	2,03	,03	8,84	8,09	1,17	,72	32,3	4,3	4,0	3,9	48,7	1,7
Mai 73	49	3,57	1,82	,83	,17	2,67	,33	24,7	11,2	1,7	,7	48,7	5,7
Jun 73	26	3,20	,25	1,50	,29	7,50	1,76	34,7	1,2	8,7	1,9	42,3	2,4
Jul 73	80	1,33	,09	1,33	,33	1,83	,17	27,3	2,9	2,7	,7	28,7	2,7
Aug 73	26												
Sep 73	62	2,77	,38	2,00	,58	8,33	,88	35,7	7,2	5,7	2,3	60,0	5,0
Okt 73	89	2,73	,47	1,00	,00	3,33	,33	19,3	2,8	10,3	3,3	49,7	5,1
Nov 73	62	3,47	,48	,01	,00	4,33	,33	26,0	2,1	9,3	4,3	76,7	1,7
Dez 73	116	4,47	,78	,34	,33	3,67	,88	19,0	2,0	11,7	6,9	85,0	14,4
Jan 74	62	2,70	,15	1,67	,67	6,67	1,20	49,0	13,5	8,0	,0	65,0	7,6
Feb 74	57	3,13	,98	2,33	,33	4,00	1,15	12,0	2,5	11,7	2,0	85,0	5,0
Mär 74	29	4,40	,59	2,34	1,19	8,00	,58	51,3	6,3	19,0	2,6	120,0	10,4
Apr 74	7	7,23	,29	3,67	,88	9,67	,67	127,7	16,5	17,3	6,4	73,3	1,7
Mai 74	46	4,57	,78	,01	,00	7,67	,33	48,3	7,8	12,0	3,0	78,3	3,3
Jun 74	74	1,97	,09	4,00	,58	3,67	,33	77,7	30,7	8,3	2,0	53,7	2,8
Jul 74	84	2,10	,23	1,67	,67	4,33	,67	19,0	9,5	8,3	2,7	56,7	4,4

Tab. VI : Schwermetallkonzentrationen im Humussickerwasser Buche (Wurzeln abgetrennt) ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb						
Aug 72	112												
Sep 72													
Okt 72	58	4,40	1,56	1,04	,60	,01	,00	34,7	3,8	,84	,83	44,0	19,0
Nov 72	57	3,77	,54	,01	,00	,01	,00	24,3	3,2	1,17	,44	19,0	4,0
Dez 72	18	1,80	,30	,01	,00	,01	,00	34,5	1,5	1,50	,50	17,0	3,0
Jan 73	28	5,15	,35	,26	,25	1,25	,25	26,0	4,0	1,01	,99	47,5	,5
Feb 73	70	3,23	,74	,34	,16	1,83	,60	25,7	5,8	,67	,66	42,3	4,5
Mär 73	33	2,20	,17	,17	,13	1,33	,33	21,3	6,0	3,00	2,51	50,6	,7
Apr 73	117	2,23	,35	,42	,33	5,17	7,95	23,3	7,9	,01	,00	48,1	3,4
Mai 73	66	2,70	,25	1,00	,29	1,67	,33	17,0	1,0	2,00	,58	30,0	2,0
Jun 73	46	3,13	,23	1,83	,17	3,00	,00	19,7	2,4	,01	,00	28,7	3,2
Jul 73	73	2,27	,43	,50	,00	2,83	,44	21,7	1,7	1,67	,33	40,0	2,5
Aug 73													
Sep 73	58	25,72	3,66	5,06	,83	9,72	1,30	46,4	13,4	,39	,83	188,9	79,1
Okt 73	65	3,62	1,32	1,67	1,20	4,00	,75	24,5	,9	8,50	2,13	125,8	28,1
Nov 73	46	3,14	,64	4,00	,99	2,56	1,05	20,7	2,0	5,89	3,29	49,3	8,9
Dez 73	29	2,-7	,09	1,00	,57	3,67	1,33	36,0	19,8	4,33	1,20	48,6	10,4
Jan 74	86	1,33	,12	,01	,00	3,67	,33	18,3	7,0	,01	,00	30,0	5,0
Feb 74	27	1,83	,27	2,33	,88	2,33	,88	13,0	1,0	16,00	3,06	31,6	3,3
Mär 74	27	2,20	,36	2,33	,33	2,00	,58	37,7	10,7	13,00	4,93	30,0	2,9
Apr 74	8	5,47	,85	1,67	,88	3,33	,88	66,7	10,9	15,67	2,91	56,7	7,3
Mai 74	31	3,57	,52	,34	,33	2,00	1,15	29,7	5,2	9,33	7,33	55,0	5,8
Jun 74	76	3,37	,73	2,00	,58	5,67	,33	29,3	2,7	5,00	2,52	72,0	7,0
Jul 74	55	2,37	,35	3,33	1,33	7,33	,33	31,7	3,2	1,67	,33	103,3	4,4

Tab. VII : Schwermetallkonzentrationen im Humussickerwasser Buche (ungestörte Humusauflage) ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser $1/\text{m}^2$	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	57												
Sep 72													
Okt 72	31	3,20	,40	,61	,59	,26	,25	29,5	,5	1,0	,99	18,5	,5
Nov 72	40	3,05	,25	,26	,25	,26	,25	32,0	5,0	2,3	,25	21,5	4,5
Dez 72	12												
Jan 73	27	2,70	11,96	,50	1,37	,50	1,47	28,0	33,8	2,0	3,69	39,0	10,7
Feb 73	16	3,20	,92	1,50	,86	1,34	,88	53,0	5,0	4,0	2,64	41,3	3,4
Mär 73	17	1,97	,57	1,00	,57	2,17	,17	41,0	15,7	6,7	2,91	41,0	7,2
Apr 73	25	1,53	,50	1,07	,52	2,83	,33	42,7	21,6	3,0	1,53	39,7	10,2
Mai 73	26	2,20	11,96	1,50	1,37	1,00	1,47	30,0	33,8	4,0	3,69	26,0	10,7
Jun 73	13	1,77	,20	1,83	,17	1,50	,00	31,3	8,9	2,3	1,45	28,0	10,1
Jul 73	29	24,17	14,20	5,50	1,39	2,72	1,94	75,0	34,7	7,9	3,33	10,5	5,3
Aug 73	22												
Sep 73													
Okt 73	43	14,06	17,12	5,75	2,14	,51	,41	36,7	11,4	10,5	4,06	9,4	1,6
Nov 73	27	4,63	,66	6,25	2,23	1,25	1,18	30,6	3,7	11,8	4,55	6,3	5,0
Dez 73	18	3,83	,38	5,67	,89	2,67	,67	13,0	1,5	8,7	,67	,7	,7
Jan 74	82	2,58	,47	3,00	1,35	2,75	,25	13,7	4,8	5,3	,95	2,5	1,9
Feb 74	20	3,43	,82	5,25	,85	1,75	,63	18,0	3,3	5,3	,25	2,3	1,0
Mär 74	18	3,35	,35	6,00	,71	1,25	,25	29,5	3,0	21,5	4,84	11,3	3,1
Apr 74	3	4,88	,56	6,75	,63	4,25	1,32	85,5	23,5	17,8	2,81	13,8	5,2
Mai 74	22	5,40	1,38	4,50	,96	2,01	,70	23,0	1,6	10,3	2,59	25,8	2,8
Jun 74	50	6,35	1,96	8,50	,50	2,75	,63	24,0	1,5	5,5	2,11	8,8	4,3
Jul 74	33	3,30	,54	9,75	1,03	3,50	,65	40,3	4,3	5,7	1,93	16,5	6,0

Tab. VII: Schwermetallkonzentrationen im Humussickerwasser Fichte (Wurzeln abgetrennt) ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	121												
Sep 72													
Okt 72	66	3,73	,33	3,50	1,50	,01	,00	95,0	75,0	3,67	,7	28,3	8,8
Nov 72	56	4,83	,75	3,07	,72	,01	,00	23,3	,3	4,17	,9	22,3	1,4
Dez 72	9												
Jan 73													
Feb 73	22	3,10	,63	7,00	2,14	1,00	,62	22,0	50,1	22,00	2,0	32,0	7,9
Mär 73	22	2,70	,15	4,00	1,26	1,17	,17	32,0	4,9	11,00	1,5	34,3	3,4
Apr 73	78	1,83	,25	2,08	,33	,84	,44	37,7	27,8	8,33	2,0	26,3	5,9
Mai 73	32	3,27	,23	6,50	1,50	2,00	,00	20,0	2,0	3,00	,6	24,7	2,6
Jun 73	35	5,17	,47	8,00	2,02	1,67	,33	37,0	16,7	5,33	,9	33,0	4,2
Jul 73	80	2,70	,10	5,67	1,20	3,33	,83	19,0	,6	4,33	1,2	32,7	3,8
Aug 73													
Sep 73	52	40,83	7,77	6,00	1,49	7,67	,33	33,8	5,2	7,50	3,7	54,2	11,1
Okt 73	78	3,17	1,09	,67	,67	5,00	1,15	19,3	5,2	8,50	5,3	41,2	7,5
Nov 73	40	3,03	1,18	1,17	1,02	2,75	2,45	14,3	7,1	6,17	5,9	30,2	7,1
Dez 73	60	2,27	,42	3,33	1,33	2,67	1,20	20,0	1,0	3,00	1,2	33,3	13,6
Jan 74	86	1,50	,15	2,34	1,85	3,00	,58	16,7	5,9	1,00	,6	5,7	2,3
Feb 74	47	1,50	,15	,67	,33	4,33	,33	25,3	7,0	5,67	,3	13,0	1,0
Mär 74	31	3,27	,13	4,33	1,20	4,00	,00	25,3	5,6	35,67	8,1	23,3	1,7
Apr 74	5	4,73	,72	2,33	,33	4,00	,58	51,3	4,2	21,33	7,8	30,0	,0
Mai 74	34	1,93	,59	,67	,33	1,67	,67	36,3	8,1	19,67	4,4	33,3	3,3
Jun 74	61	2,63	,56	3,67	,67	5,67	,88	46,7	14,4	4,67	1,8	35,3	1,4
Jul 74	58	1,60	,15	4,00	,58	5,67	,88	43,3	8,8	8,67	,7	55,0	5,1

Tab. IX : Schwermetallkonzentrationen im Humussickerwasser Fichte (ungestörte Humusaufgabe) ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	34												
Sep 72													
Okt 72	30	2,60	1,19	1,50	2,04	,01	,00	36,0	11,1	3,5	1,9	200,0	8,2
Nov 72	13	4,90	1,19	3,50	2,04	,01	,00	28,0	11,1	6,5	1,9	27,0	8,2
Dez 72													
Jan 73													
Feb 73	25	4,30	,00	1,00	,00	1,00	,50	28,0	7,0	2,0	2,0	37,5	,5
Mär 73	12	4,50	,70	1,00	,00	,75	,25	44,0	8,0	1,5	,5	34,0	3,0
Apr 73	19	4,63	,71	3,33	1,33	1,00	,29	30,7	5,7	1,0	,6	39,0	5,9
Mai 73	4	2,90	1,19	5,50	2,04	22,00	,47	80,0	11,1	4,0	1,9	21,0	8,2
Jun 73	3	1,25	1,25	4,75	2,25	2,00	,00	50,0	10,0	5,0	2,0	27,5	7,5
Jul 73	32	1,80	1,19	4,00	2,04	3,00	,47	21,0	11,1	3,0	1,9	20,0	8,2
Aug 73													
Sep 73	6	29,00	9,74	12,50	9,78	7,50	2,07	51,0	18,6	15,0	27,4	4,0	8,2
Okt 73	18	18,00	2,84	23,67	12,88	6,67	1,33	43,7	15,7	23,6	3,0	10,0	5,8
Nov 73	38	16,44	14,87	23,69	13,57	5,06	2,44	35,0	27,1	21,9	5,1	6,4	6,4
Dez 73	26	6,50	1,70	10,50	4,50	4,50	,50	25,0	4,0	12,0	2,0	17,5	2,5
Jan 74	34	3,95	1,12	5,00	1,87	4,00	,41	30,7	9,4	15,5	3,3	,8	,5
Feb 74	20	5,20	1,02	5,25	1,11	3,00	,91	30,0	7,0	11,5	,9	5,5	2,6
Mär 74	22	4,05	1,04	3,75	1,03	1,50	,29	38,5	8,5	55,0	41,9	15,0	5,8
Apr 74		11,50	9,74	6,00	9,78	9,00	2,07	170,0	18,7	30,0	27,4	20,0	8,2
Mai 74	14	8,23	,94	8,25	3,04	7,00	1,08	47,0	7,0	31,0	,6	18,3	3,1
Jun 74	19	8,25	,55	16,00	4,60	6,75	,85	62,8	11,8	24,2	5,1	15,5	4,4
Jul 74	43	6,33	,49	12,00	1,78	5,75	1,25	36,5	5,0	18,0	1,8	17,5	6,9

Tab. X : Schwermetallkonzentrationen im 50 cm-Sickerwasser Buche ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Aug 72							
Sep 72							
Okt 72	16	1,50 ,10	2,07	,01 ,00	2033 513	1,67 ,60	6,00 2,31
Nov 72	28	1,50 ,12	2,47	,01 ,00	1483 159	1,83 ,17	5,00 1,73
Dez 72	16	1,67 ,12	2,60	,07 ,06	1608 183	2,83 ,60	14,33 6,98
Jan 73	20	1,80 ,29	3,83	1,50 1,26	1483 309	,67 ,66	,67 ,66
Feb 73	35	1,63 ,23	4,83	,01 ,00	1933 73	,01 ,00	1,67 ,88
Mär 73	45	2,10 ,47	15,67	,09 ,16	1083 222	,34 ,66	2,84 1,88
Apr 73	35	2,07 ,07	6,50	,34 ,33	1183 83	,01 ,00	1,34 ,88
Mai 73							
Jun 73							
Jul 73							

Tab. XI : Schwermetallkonzentrationen im 90 cm-Sickerwasser Buche ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m ²	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Aug 72	8												
Sep 72													
Okt 72	9	2,78	,29	2,45	,64	,06	,06	2805	1150	4,13	,88	,76	,75
Nov 72	27	2,67	,35	2,77	,22	,01	,00	1883	210	4,33	,44	35,01	34,99
Dez 72	11	3,35	,35	2,65	,15	,01	,00	2737	363	8,25	1,75	2,00	,00
Jan 73	10	2,47	,33	5,50	,29	,67	,33	2517	83	6,00	3,21	2,00	1,15
Feb 73	44	2,48	,41	6,08	1,25	,51	,47	1408	309	7,70	4,44	6,01	6,99
Mär 73	33	2,68	,28	5,15	1,35	,42	,17	1231	186	7,57	2,38	1,74	2,07
Apr 73	38	2,80	,19	3,70	1,11	,21	,12	880	298	5,80	2,19	1,41	,87
Mai 73													
Jun 73													
Jul 73													
Aug 73													
Sep 73													
Okt 73													
Nov 73	146	8,54	,58	27,1	3,11	,67	,99	29,6	7,8	22,6	9,09	17,1	8,54
Dez 73	273	7,40	,80	21,3	3,84	,01	,00	21,0	5,6	42,3	5,36	13,3	1,67
Jan 74	279	4,50	,87	13,0	,58	3,33	1,33	5,0	2,9	10,0	2,89	3,7	3,18
Feb 74	146	5,00	,35	17,0	,58	,67	,33	9,7	2,6	23,3	4,41	3,3	1,66
Mär 74	117	6,20	,06	20,7	1,45	4,00	2,52	14,6	4,8	22,0	3,51	18,3	4,41
Apr 74	2	11,83	,60	23,7	2,03	1,34	,88	104,3	14,7	28,3	,33	25,0	2,89
Mai 74	82	8,47	,44	21,7	1,86	3,33	2,33	32,7	15,1	25,3	1,45	21,7	7,26
Jun 74	60	6,90	,06	21,7	,88	1,00	,57	16,0	4,0	23,3	1,67	37,3	21,40
Jul 74	85	5,43	1,52	17,0	7,02	1,00	,00	11,7	2,8	9,0	3,79	17,3	1,20

Tab. XII : Schwermetallkonzentrationen im 50 cm-Sickerwasser Fichte ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Feb 73	4	5,20	,92	31,3	1,20	1,00	,49	1167	67	12,7	2,19	15,00	10,15
Mär 73	17	2,74	1,16	27,9	5,49	,75	2,43	856	763	11,4	2,43	4,25	6,99
Apr 73	22	3,05	,29	26,3	2,87	,13	,12	750	221	7,3	,75	2,00	,71
Mai 73	7	3,23	,19	31,7	1,86	2,83	2,09	967	304	7,0	1,53	11,67	3,76
Jun 73	8	3,25	,17	29,0	2,97	1,63	,55	1578	604	6,8	1,11	7,25	2,66
Jul 73	46	3,88	,28	29,6	4,18	3,14	3,26	504	234	6,3	1,84	4,00	2,21
Aug 73													
Sep 73	3	6,50	3,13	70,0	18,37	4,00	,51	420	166	16,0	5,94	4,00	5,39
Okt 73	43	4,85	,51	58,5	8,15	,01	,00	300	50	12,0	2,00	3,75	2,09
Nov 73	116	15,09	12,82	48,8	27,18	,11	,00	250	165	13,1	6,48	3,38	4,16
Dez 73	55	3,35	,59	26,5	5,52	,01	,00	295	126	17,8	6,26	7,50	1,44
Jan 74	70	1,98	,21	28,8	4,68	,76	,48	122	79	7,5	2,63	2,25	1,03
Feb 74	42	2,13	,17	32,5	5,04	,51	,29	194	66	8,8	1,25	3,50	1,85
Mär 74	27	2,10	,32	28,0	6,52	,26	,25	211	67	9,0	1,73	5,00	2,04
Apr 74	17	2,80	,35	37,8	6,63	,51	,29	383	116	10,5	,96	8,75	4,27
Mai 74	24	2,98	,38	39,8	7,26	,51	,29	333	57	21,2	,75	25,00	6,12
Jun 74	39	3,20	,25	46,3	7,73	,51	,29	296	106	9,0	,58	2,76	2,43
Jul 74	129	3,70	,09	50,5	3,86	1,75	,48	124	33	15,8	4,97	4,50	,87

Tab. XIII : Schwermetallkonzentrationen im 90 cm-Sickerwasser Fichte ($\mu\text{g/l}$), Solling, Monatsmittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Monat	Wasser l/m^2	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
Feb 73	26	13,15	6,32	37,8	11,8	1,00	,54	1338	378	6,8	1,75	17,5	12,8
Mär 73	22	4,33	,93	32,7	16,2	,17	,16	733	145	9,0	3,79	4,0	3,1
Apr 73	18	4,20	1,06	30,8	14,6	,17	,16	633	83	6,3	1,20	4,0	4,0
Mai 73	9	4,17	1,17	55,0	9,3	,17	,16	1183	142	8,0	,58	4,7	3,7
Jun 73	5	4,33	1,29	41,7	9,4	1,33	,33	1200	115	7,3	1,20	5,3	,3
Jul 73													
Aug 73													
Sep 73	7	6,95	1,85	74,0	2,0	1,01	,99	1205	795	7,5	2,50	5,0	5,0
Okt 73	29	5,75	,45	55,0	10,0	1,01	,99	155	25	12,0	3,00	15,0	,0
Nov 73	53	4,88	2,78	80,6	9,5	,01	,00	237	41	9,9	4,00	4,4	7,8
Dez 73	37	6,50	2,75	51,7	18,3	,01	,00	307	147	16,0	1,15	31,7	21,9
Jan 74	28	2,87	,87	54,0	,6	,01	,00	257	107	15,3	1,76	5,0	2,9
Feb 74	24	3,17	,58	65,3	15,2	2,67	,88	230	59	11,3	2,03	16,6	3,3
Mär 74	16	3,17	,18	65,0	2,3	,34	,33	317	12	50,0	30,02	35,0	10,0
Apr 74	4	3,97	,48	79,3	10,3	,34	,33	640	10	21,0	9,71	45,0	8,7
Mai 74													
Jun 74													
Jul 74	25	4,00	,55	84,3	5,4	,01	,00	433	44	12,7	5,04	20,0	8,7

Tab. XIV : Korrelationskoeffizienten für Korrelationen zwischen Wassermengen und Schwermetall-Konzentrationen, Solling

Probenart	Anzahl Proben	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
<u>Freiland</u>							
Niederschlag	61	-,081 ^{n.s.}	,195 ^{n.s.}	,070 ^{n.s.}	-,226 ^{n.s.}	-,248 ^{n.s.}	,162 ^{n.s.}
<u>Buche</u>							
Kronentraufe	65	,009 ^{n.s.}	,050 ^{n.s.}	-,082 ^{n.s.}	-,253 ^{n.s.}	-,098 ^{n.s.}	,154 ^{n.s.}
Stammabfluß	43	-,339 ^x	-,224 ^{n.s.}	-,052 ^{n.s.}	-,052 ^{n.s.}	-,194 ^{n.s.}	-,080 ^{n.s.}
Humussickerwasser (ohne Wurzeln)	78	-,266 ^x	-,430 ^{xxx}	-,007 ^{n.s.}	-,292 ^{xx}	-,400 ^{xxx}	-,280 ^x
Humussickerwasser (mit Wurzeln)	79	-,190 ^{n.s.}	-,100 ^{n.s.}	-,107 ^{n.s.}	-,326 ^{xx}	-,317 ^{xx}	-,120 ^{n.s.}
50 cm-Sickerwasser	24	,285 ^{n.s.}	,104 ^{n.s.}	,107 ^{n.s.}	-,145 ^{n.s.}	-,380 ^{n.s.}	-,321 ^{n.s.}
90 cm-Sickerwasser (1972/73)	31	,188 ^{n.s.}	,126 ^{n.s.}	-,086 ^{n.s.}	-,370 ^x	,117 ^{n.s.}	,035 ^{n.s.}
90 cm-Sickerwasser (1973/74)	33	-,554 ^{xxx}	-,410 ^x	,224 ^{n.s.}	-,502 ^{xx}	,118 ^{n.s.}	-,313 ^{n.s.}
<u>Fichte</u>							
Kronentraufe	66	-,483 ^{xxx}	,020 ^{n.s.}	-,380 ^{xx}	-,314 ^x	-,236 ^{n.s.}	-,064 ^{n.s.}
Humussickerwasser (ohne Wurzeln)	71	-,242 ^x	,055 ^{n.s.}	-,104 ^{n.s.}	,095 ^{n.s.}	-,374 ^{xx}	-,253 ^x
Humussickerwasser (mit Wurzeln)	57	-,299 ^x	-,145 ^{n.s.}	,021 ^{n.s.}	-,459 ^{xxx}	-,152 ^{n.s.}	,140 ^{n.s.}
50 cm-Sickerwasser	82	-,128 ^{n.s.}	,288 ^x	-,088 ^{n.s.}	-,462 ^{xxx}	,218 ^x	-,110 ^{n.s.}
90 cm-Sickerwasser	50	,410 ^{xx}	-,105 ^{n.s.}	,137 ^{n.s.}	-,133 ^{n.s.}	,047 ^{n.s.}	,181 ^{n.s.}

Tab. XV : Schwermetallkonzentrationen im Freilandniederschlag ($\mu\text{g/l}$), Radolfshausen, Mittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Termin	Wasser $1/\text{m}^2$	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
07.07.72	83	4,5	0,5	1,0	34	11	8
23.08.72	86	2,9	0,01	1	32	15	16
11.09.72	16	4,8	0,01	1	43	9	6
18.09.72	11	4,8	0,01	0,01	25	10	3
03.11.72	30	3,6	0,01	0,01	38	24	0,01
04.12.72	58	3,0 0,2	0,01	1,3 0,3	85 20	48 8,7	11 1,8
10.01.73	12	6,3	1	2	170	120	15
02.02.73	25	2,8 0,4	0,01	2,3 0,3	56 1	32 7,9	24 5,5
15.02.73	29	4,0 0,5	0,01	2,0 0	63 6	29 4,4	51 2,0
02.03.73	38	1,3 0,4	0,01	1,5 0,3	16 3	9 6	40 0
30.03.73	14	7,6 0,2	3,0 0,8	6,5 2,6	130 30	95 23	29 6,7
30.04.73	68	1,3 0,3	2 1,2	1,0 0	90 0	67 8,2	11 2,9
08.06.73	35	2,3 0,6	0,5 0,3	1,7 0,3	81 4	51 6,8	16 4,5
03.07.73	30	2,0 0,4	0,3 0,3	1,8 0,6	72 16	22 1,9	10 6,0
03.08.73	47	3,0 0,7	1,2 0,4	0,01	95 18	9 3,2	8 6,3

Wenn keine Standardabweichungen angegeben sind, stand für die Analyse nur eine Probe zur Verfügung.

Tab. XVI : Schwermetallkonzentrationen im Bestandesniederschlag (Kronentraufe) Fichte ($\mu\text{g/l}$),
Radolfshausen, Mittelwerte mit Standardabweichungen der Mittelwerte

Termin	Wasser l/m ²	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb	
07.07.72	56	1,3	0,5	1	0	1,5	0,5	31	10	2	2	14	0
23.08.72	56	1,0	0,4	0,01		1,5	0	15	1	1	1	11	3
11.09.72	9	1,7	0,4	0,01		1,3	0,3	16	0	6	4	16	5
18.09.72	3	1,4	0,1	0,01		1,5	0,5	15	3	4	0	7	3
03.11.72	15	3,8	1,0	3,5	0,5	2	1	23	6	9	5	37	11
04.12.72	26	2,8	0,1	0,01		2,5	1,5	23	5	1	1	26	1
10.01.73	6	17,0	3,5	8,3	0,7	18	0,5	650	50	39	6	69	1
02.02.73	10	13,0	7,0	3,8	2,2	15	4,5	118	12	19	5	63	7
15.02.73	12	10,5	3,5	1,5	0,5	10	2,5	61	3	22	1	54	2
02.03.73	15	3,2	1,4	0,8	0,5	2	0	18	7	7	5	45	4
30.03.73	2	13,0	2,0	5,5	2,0	19,5	1,5	98	3	36	1	62	10
30.04.73	33	4,2	1,3	2,0	0,5	5	0	40	0	14	6	25	1
08.06.73	20	2,7	0	1	0	3	0,5	75	40	9	3	19	7
03.07.73	17	2,4	0,1	1,8	1,3	4	0	55	5	3	0	13	7
03.08.73	39	0,6	0,4	0,5	0,3	8	3	21	9	2	2	6	0

Wenn keine Standardabweichungen angegeben sind, stand für die Analyse nur eine Probe zur Verfügung.

Tab. XVII : pH und Schwermetallkonzentrationen ($\mu\text{g/l}$) in der Gleichgewichtsbodenlösung

Standort (Bodentyp)	Tiefe (cm)	pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Saure Bodenprofile								
Solling B ₁ (Braunerde)	0-10	3,68	19,5	261	215	940	100	200
	10-20	4,90	15,9	345	106	531	69	78
	20-40	6,18	13,6	231	40	936	31	75
	40-60	5,00	7,6	124	21	140	72	28
Solling F ₁ (Braunerde)	0-10	3,35	28,0	436	460	536	88	384
	10-20	4,20	31,2	800	136	842	120	-
	20-40	5,25	8,5	421	26	500	50	25
	40-60	5,20	6,0	276	14	184	96	31
Solling B ₁ (Braunerde)	0-10	3,90	9,5	105	46	55	830	110
	20-30	4,40	11,5	170	24	55	620	35
	40-50	5,35	4,6	30	6	80	400	10
Stöberhai (Podsol- Braunerde)	10-25	3,85	12,0	32	52	130	100	290
	25-30	3,78	22,0	200	33	190	150	100
Staufenberg (Braunerde)	0-3	4,15	10,0	95	24	130	75	110
	3-20	4,70	38,0	70	21	80	80	70
Schloßberg (Braunerde)	0-3	3,52	65,0	47	90	160	150	450
	3-25	6,80	8,5	110	21	55	75	25
	25-45	7,00	2,0	11	6	50	40	20
Jembke P ₁ (Podsol) ₁	0-10	3,60	10,5	23	22	35	680	35
	10-20	4,58	6,0	20	12	30	800	5
	20-40	4,50	3,3	18	7	30	1900	5
	40-60	4,55	4,2	55	7	65	2800	1
	60-80	5,00	7,2	53	6	180	2000	1
Jembke P ₂ (Podsol) ₂	0-10	3,80	3,0	12	9	110	300	35
	10-20	4,18	3,8	7	6	20	250	1
	20-40	4,02	10,8	11	5	55	550	1
	40-60	4,20	8,0	39	6	110	2400	5
	60-80	4,25	5,5	27	38	330	2000	30
Nörten-Har- denberg I (Braunerde)	0-5	4,30	23,2	129	100	95	14	288
	5-15	3,45	7,0	249	120	73	17	200
	15-25	4,98	9,3	522	75	83	8	52
Radolfshausen (Braunerde)	0-10	3,92	11,6	73	136	621	36	97
	10-20	4,45	9,6	270	66	393	54	37
	20-40	5,20	8,5	330	26	725	40	22
Neutrale Bodenprofile (Rendzina)								
Nörten-Har- denberg II	0-5	7,70	1,8	43	10	49	9	27
	5-15	7,98	2,1	16	2	94	4	20
	15-25	8,20	0,6	1	2	47	1	1
Lichtenstein Zwiefalten	5-10	6,10	12,5	45	21	260	160	220
	5-10	7,80	2,8	11	7	400	85	55
	20-30	7,68	3,3	17	7	270	80	80
Hünstollen	5-20	7,70	3,9	18	10	140	80	80

Tab. XVIII : pH und pMe der Schwermetalle in der Gleichgewichtsbodenlösung

Standort (Bodentyp)	Tiefe (cm)	pH	pCd	pCo	pCr	pCu	pNi	pPb
Saure Bodenprofile								
Solling B ₁ (Braunerde)	0-10	3,68	6,96	5,56	5,59	5,03	5,97	6,22
	10-20	4,90	6,99	5,39	5,83	5,22	6,07	6,57
	20-40	6,18	7,06	5,55	6,25	4,97	6,42	6,57
	40-60	5,00	7,26	5,78	6,48	5,75	6,00	6,96
Solling F ₁ (Braunerde)	0-10	3,35	6,82	5,35	5,27	5,29	6,04	5,95
	10-20	4,20	6,72	5,04	5,75	5,04	5,85	-
	20-40	5,25	7,25	5,28	6,43	5,23	6,20	7,05
	40-60	5,20	7,37	5,44	6,67	5,64	5,89	6,93
Solling B ₂ (Braunerde)	0-10	3,90	7,20	5,88	6,18	6,19	4,98	6,40
	20-30	4,40	6,09	5,65	6,40	6,16	5,07	6,87
	40-50	5,35	7,64	6,54	7,18	6,15	5,41	7,56
Stöberhai (Podsol- Braunerde)	10-25	3,85	7,12	6,41	6,13	5,82	5,90	5,99
	25-30	3,78	6,89	5,65	6,38	5,70	5,77	6,49
Staufenberg (Braunerde)	0-3	4,15	7,21	5,96	6,50	5,85	6,05	6,44
	3-20	4,70	6,63	6,09	6,55	6,07	6,03	6,63
Schloßberg (Braunerde)	0-3	3,52	6,41	6,28	5,94	5,70	5,76	5,84
	3-25	6,80	7,27	5,87	6,53	6,20	6,03	7,05
	25-45	7,00	7,90	6,89	7,09	6,25	6,31	7,16
Jembke P ₁ (Podsol) ¹	0-10	3,60	7,20	6,58	6,53	6,42	5,10	6,93
	10-20	4,58	7,39	6,59	6,75	6,44	4,98	7,73
	20-40	4,50	7,61	6,60	6,95	6,40	4,54	7,69
	40-60	4,55	7,49	6,10	6,94	6,06	4,39	-
	60-80	5,00	7,24	6,10	6,99	5,60	4,51	-
Jembke P ₂ (Podsol) ²	0-10	3,80	7,66	6,78	6,84	5,85	5,37	6,85
	10-20	4,18	7,55	7,01	7,02	6,58	5,45	-
	20-40	4,02	7,12	6,83	7,11	6,16	5,12	-
	40-60	4,20	7,24	6,28	7,03	5,85	4,48	7,70
	60-80	4,25	7,40	6,50	6,22	5,37	4,55	6,93
Nörten-Har- denberg I (Braunerde)	0-5	4,30	6,87	5,85	5,92	6,01	6,81	6,04
	5-15	3,45	7,43	5,61	5,82	6,17	6,77	6,24
	15-25	4,98	7,24	5,21	6,07	6,04	7,02	6,75
Radolfshausen (Braunerde)	0-10	3,92	7,15	6,08	5,74	5,17	6,37	6,49
	10-20	4,45	7,20	5,48	6,03	5,34	6,17	6,88
	20-40	5,20	7,28	5,43	6,46	5,10	6,32	7,13
Neutrale Bodenprofile (Rendzina)								
Nörten-Har- denberg II	0-5	7,70	8,05	6,40	6,97	6,37	7,07	7,14
	5-15	7,98	7,94	6,78	-	6,04	7,37	7,22
	15-25	8,20	8,41	-	-	6,27	-	-
Lichtenstein Zwiefalten	5-10	6,10	7,26	6,40	6,70	5,70	5,87	6,27
	5-10	7,80	7,82	6,95	7,08	5,41	6,05	6,79
	20-30	7,68	7,71	6,72	7,04	5,55	6,04	6,59
Hünstollen	5-20	7,70	7,67	6,74	6,93	5,87	6,07	6,63

Tab. XIX : 0,01 N NH₄Cl-austauschbare Schwermetalle (µg/kg Boden)

Standort (Bodentyp)	Tiefe (cm)	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Solling B1 (Braunerde)	0-10	32	625	232	425	316	416
	10-20	23	1089	57	197	209	190
	20-40	16	609	72	98	52	39
	40-60	18	275	1	219	44	6
Solling F1 (Braunerde)	0-10	37	638	325	325	219	575
	10-20	33	1477	134	301	243	352
	20-40	12	767	6	217	64	64
	40-60	14	1044	12	891	233	301
Solling F1 (Braunerde)	0-10	-	1398	2034	699	2606	-
	10-20	-	2111	1024	845	1536	-
	20-30	-	953	966	766	1682	-
Jembke (Podsol)	0-5	-	54	5821	429	483	-
	5-15	-	21	1311	268	161	-
	15-25	-	43	809	259	270	-
Nörten-Har- denberg I (Braunerde)	0-5	42	320	7	102	14	347
	5-15	13	842	18	61	6	749
	15-25	10	1438	13	25	25	125
Radolfshausen (Braunerde)	0-10	16	260	45	247	65	260
	10-20	17	364	19	211	77	90
	20-40	9	749	18	843	59	47
Nörten-Har- denberg II	0-5	7	21	7	114	28	128
	5-15	1	4	6	6	13	155
	15-25	2	19	1	6	1	25

Characterization of Forest Sites

By:

M.B. Shrivastava¹ and B. Ulrich²

Institute of Soil Science and Forest Nutrition

University of Geottingen

Federal Republic of Germany

INTRODUCTION:

Intensive forest management and silvicultural planning need reliable method of estimating the productive capacity of land for timber. The productivity of a particular site depends on the quality of the land and the environmental factors prevailing there. For better growth and development plants require water, air, temperature, light and nutrients which are met through atmosphere and soil. The factors influencing the atmospheric and soil conditions are responsible to govern the production capacity of forests.

Study of correlations between site factors and forest growth is a widely accepted reliable method of forest site assessment. This involves isolating the site components and studying their effects on tree growth. Site is a complex of physical and biological factors of an area that determines what vegetation it may carry. It is a sum of pedosphere, biosphere and atmosphere. The chief components of site are climatic, biotic and edaphic factors. To some extent these factors are

1 Research Associate, Forest Site Evaluation,

2 Professor and Director.

altered through topographic variations. Therefore all such factors should be considered in forest - site studies.

As it is not always easy to decide beforehand which information on environmental conditions will be most important, it is advisable to base the site studies on the widest possible variety of site observations: to collect a large material of site and stand data from sample plots carrying the desired tree species, then to study stand properties as functions of the various site properties. In practice there is a great advantage in using the characteristics which can be distinguished in the field instead of tedious laboratory investigations. This is possible only through the detailed characterization of the site features in situ. Thus the forest sites characterization is the first step in site appraisal and requires great skill while recording the observations. The success in site appraisal depends on the ability of the surveyor as how thoroughly he has mapped the site features and collected the necessary informations.

The present paper describes the salient features and method of forest site characterization.

SITE CHARACTERIZATION:

Geographical limits of tree species and their development are influenced by climatic, physiographic, biotic and edaphic factors of site. Distribution of species varies as these factors vary and their significance singly or collectively tend to fluctuate accordingly. Therefore all the factors should be included in site descriptions.

CLIMATIC FACTORS:

The physiological background of the growth of trees has a very complex nature because of the interaction of a great many accompanying factors. The most important of them are soil and climate. The soil is in its turn to a high degree determined by the prevailing climatic conditions. Climate therefore stands out as the most regulator of growth. The climate is above all associated with the geographical position. The significant environmental changes are associated horizontally with differences in latitude and vertically with altitude. These effects become conspicuous over relatively short distances at latitudinal and altitudinal extremes as evidenced by rapid procession from boreal forests to stunted "taiga" in northern hemisphere and from sub-alpine forests to prostrate trees forms near the timberline in high Himalayan ranges of middle latitudes. Amount and distribution of precipitation is related to the longitude and proximity to sea and ocean. Therefore for the characterization of the general climate, the geographical position of the site i.e. longitude and latitude should be recorded in site survey sheet (Appendix-1).

The climatic factors most important for the growth of the trees are precipitation, warmth and light.

Precipitation in its various forms determines the moisture content of the soil and thereby also the access to soluble nutritive salts. The effect of precipitation has a maximum as well minimum value. Abundant precipitation results in heavy leaching of the nutritive salts and causes the retar-

dation of growth. The same result will also be produced by a precipitation that is insufficient in relation to evapotranspiration. Precipitation can best be expressed as mean annual rainfall in mm and the rainfall during the growth period. Its importance for vegetation increases with amount of rainfall and number of rainy days during the year and the growth period.

Warmth: The most vital functions of plants - transpiration, assimilation and respiration depend upon the supply of heat. According to MITSCHERLICH (1933) an average temperature of at least $+5^{\circ}\text{C}$ during the growing season is necessary for the growth of plants. The upper temperature limit, where the heat damages the living cells of the phanerogams, is stated to be $+52^{\circ}\text{C}$ by DIELS (RUBNER, 1934).

The need of plants for warmth may be represented by means of temperature figures, which are of different kinds viz. annual averages, averages for the period of growth, extreme values and ranges.

Growth period: With the help of temperature and precipitation figures, the length of growing season can be determined. This is necessary because of regional variations in growing season. There are different opinions as to the lower temperature limit for the functions of life in plants. In high altitudes, temperate and alpine regions temperature is the minimum factor, but in other parts the minimum factor is water. Investigations carried out in Sweden have shown that the growing season in a wide sense coincides with that time during which the average temperature exceeds $+3^{\circ}\text{C}$ (ANGSTROEM, 1940, from PATERSON, 1956). MITSCHERLICH has suggested $+5^{\circ}\text{C}$ as lower temperature limit for

the period of vegetation whereas RUBNER +10°C and MERRIAM +6°C (PATERSON, 1956).

In warm temperate and tropical regions, where the average temperature of winter months never falls below +3°C, the growing season has to be calculated by an other method. Here the relationship between temperature and rainfall will decide the resting period of vegetation which occur at a certain degree of aridity. For the calculation of this aridity limit several formulae are available. DE MARTONNE'S "aridity index" calculated from the formula

$$i = \frac{P}{T + 10}$$

(i=index; P=annual precipitation in mm; T=annual mean temperature in °C) claims world wide applicability. Investigations of aridity carried out in the field shows that DE MARTONNE'S aridity of 20 corresponds to dry limit of vegetation (PATERSON, 1956). Thus aridity occurs at an index value of 20 or under it. This calculation shows the annual average of the climate and does not give an idea of the variation of seasons. LAUER (1952) has developed DE MARTONNE'S formula to be used for calculation of indices for the separate months. The connection with the annual formula has been preserved by multiplying the quotient by 12. DE MARTONNE'S formula for the calculation of the number of arid and humid months respectively during the year thus has the following form:

$$20 = \frac{12 p}{t + 10}$$

(p=average monthly precipitation; t=average monthly temperature in °C). The number of arid months constitute the amount by which the year should be reduced in order to establish

the growing season in months. The simple inverse functional relationship between p and t in the above formula facilitates the drawing of a nomogram in order to establish the boundary between aridity and humidity. (Fig.1). By means of this nomogram and with the knowledge of monthly averages of precipitation (p) and temperature (t) the number of arid months can easily be settled for any place on the earth.

Light is of the greatest importance for the photosynthesis of plants. The effect of carbon dioxide is directly dependent on the intensity of light. A certain quantity of carbon dioxide gives greater power of growth with increased intensity of light (MITSCHERLICH, 1933).

Light is more difficult to put on a numerical basis. One can use number of hours when the sun is above the horizon during the year as well as during the growing season both calculated as a percentage of total number of hours of the year. Solar radiation - the source of energy can also be used to represent the factor light. MILANKOVITCH'S calculation (1930) of annual radiation at the earth's surface in g.-cal./cm² may prove helpful in expressing the light. These values of light seems difficult to obtain and bring into practical utility in forestry. The fact is that the effect of light changes with seasons and will thereby be related to temperature conditions. The later can therefore be supposed to express the effect of light conditions on vegetation (PATERSON, 1956).

TOPOGRAPHIC FACTORS:

Topography exerts an indirect effect on growth through local modification of climate and edaphic influences particularly moisture and temperature regimes. Association between site

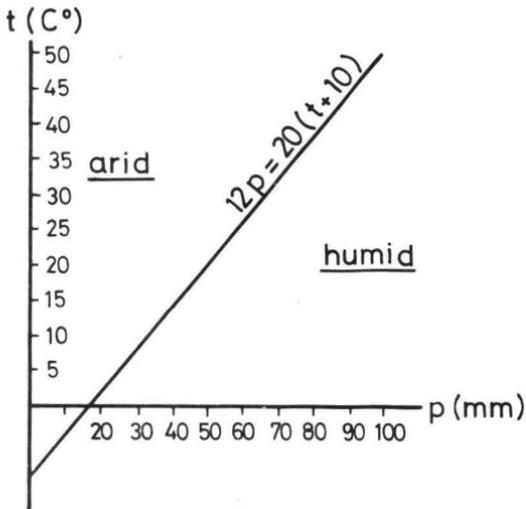


Fig. 1 : Limit between humid and arid climates as presented by Lauer in his development of de Martonne's formula for index of aridity.

quality and physiography may be evaluated either in terms of continuous variates or as discrete topographic position categories or by a combination of the two approaches. The former treatment is most appropriate in areas of rugged, mountainous terrain; the later generally is to be preferred in regions of moderate relief. Judging from the past works on site appraisal, the following topographic variables are recommended to be recorded:

DISCRETE TOPOGRAPHIC POSITIONS: The sites can be classified into following categories:

Plains: very slight in relief, extensive and wide spread upper surface of the land with less than 2° slope.

Plateau: the mild in relief, projecting upper land surface above the surroundings.

Valleys: formed from rivers or streams and as a rule still flowing through, extended concave shape areas with slopes in the direction of river or stream flow.

Valley bottom: deeper, more or less flat portion of a valley.

Valley meadow: portion of valley bottoms which are over flooded by high water level.

Upper valley: upper end of the valley from where the stream/ rivers originate.

Lower valleys: the lower ends of the valleys where it almost ends to form a plain.

Slopes: the sides of an elevated ground, peaks, hills or hills.

Terraces: flat, extended and moderately wide areas which interrupt the gradient of a slope.

Ridges: long extended, in all sides sloping rising grounds (peaks).

Hill tops/summit: rounded peaks sloping in all the directions.

Depressions: oblong, concave shaped areas encircled with ascending embankments.

Springs: a shallow deepening, depression shaped in cross section and the source of a water flow.

CONTINUOUS TOPOGRAPHIC VARIATES:

Altitude: It has got an important influence on tree growth indirectly by changing the temperature and rainfall etc.

Marked changes in evapo-transpiration, moisture and growth period are associated with the changes in elevation. The altitudes can be recorded as the height above mean sea level in meter.

Slope steepness: Degree and extent of slope influence both surface and sub-surface movements of water. This is especially significant in rocky mountaineous regions where most of the annual precipitation occurs as snow. Following the snow melt, water in excess of the water holding capacity of the soil and substratum tends to move the slopes and causes the loss of soil and water both.

The steepness of the slope can be recorded either in degree or in %. For forest site characterization the following classes are recommended:

Slope steepness classes (notation)	Slope in $^{\circ}$	Slope in %
Plains	0 - 2	0 - 3
Undulating	2 - 5	3 - 9
Mod. slopy	5 - 10	9 - 17
Strongly slopy	10 - 20	17 - 36
Steep	20 - 30	36 - 58
Very steep	30 - 45	58 - 100
Precipitous	over 45	over 100

Aspect: It influences precipitation, temperature and evaporation and thus the supply of water and nutrients to plants. In hilly regions sun radiation, soil and air temperatures and relative humidity of a site are intimately bound to the aspects.

A convenient way to express aspect is with azimuth scale of 360° from north. The expressions can further be used in forms of Sin Q, Cos Q and so on. The following: N, NNE, NE, ENE, E, ESE, SE, SSE, S, SSW, SW, WSW, W, WNW, NW and NNW sixteen classes are proposed for expressing the aspect where N denotes north, E denotes east, S denotes south and W denotes west.

Slope position: Lower slopes generally afford better growth conditions than upper slopes or ridges because of better moisture relations with the same precipitation (LUNT, 1939). Lower slopes are generally associated with deeper top soil. The slope position refers to the location of the site on the slope i.e. the distance from the main ridge and is expressed in terms of the % of total length of the slope. The following 5 classes are

being recognized for field descriptions:

Slope position classes (notation)	% distance from the main ridge
Ridges	0
Upper slopes	0 - 33
Middle slopes	33 - 66
Lower slopes	66 - 100
Hill bottoms	beyond 100

Slope length: This corresponds to the distance of site from ridge and is expressed in meter or chain. The length of the slope decides the time required for surface and sub-surface movement of the water and thereby extent of loss or gain in water storage. According to CARMEAN (1967) the better sites are associated with shorter slope length. Broadly the slope length can be recognized as follows:

- (i) Short less than 100 meter or 5 chains.
- (ii) Long more than 100 meter or 5 chains.

Shape of the slope and profile curvature: The shape of a slope can affect the movement and storage of water from the site. Any site situated on a slope has a topographic profile which is either concave, convex or straight as illustrated in fig. 2 (A). Also the contours of the site as illustrated in fig. 2 (B) can be described by concave, convex and straight lines. Therefore the topographical shape of an area can be described by three classes of profile and contour curvatures giving a total of nine combinations. Convex and linear slopes tend to loose water more rapidly than concave slopes. Concave positions also benefit from thicker A-horizons and somewhat greater soil depths are associated with this type of slope. For

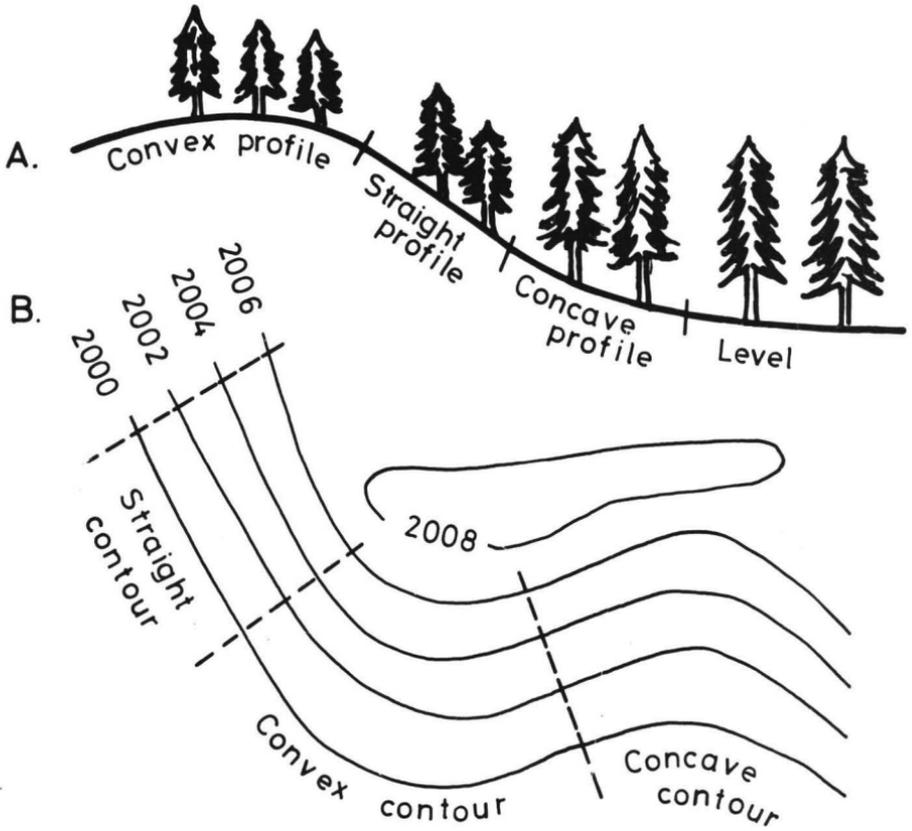


Fig. 2 : Topographic classification of an area for site index prediction.

practical purpose the concavity or convexity is simply determined by ocular inspection and the sites can be classified accordingly into three classes viz. convex, concave and linear slope shapes.

BIOTIC FACTORS:

The forest production on a given site is determined by the (i) plant association and (ii) the history of the natural disturbances. The influence of plant association enters into site predictions in atleast two ways. First, and most obviously, weeds may prevent growing space. This effect is most evident when undesirable species are intermingled in the dominant canopy. Lesser inhibition on growth occurs if weeds are restricted to ground level. Secondly, the rooting behaviour, nutrient uptakes and mineral cycling in forest eco-systems differ from species to species. The grades of litter decomposition and the release of nutrients available for plants are more associated with the composition of the crop.

Therefore it is necessary to record the composition and conditions of the main crop along with the understorey and ground flora as shown in the site survey sheet (Appendix-I).

The disturbances in upper soil layers due to grazing, burning, trampling, grass cutting or litter removal may be recorded as follows:

- (i) no disturbances
- (ii) slight disturbances
- (iii) moderate disturbances
- (iv) strong disturbances.

EDAPHIC FACTORS:

Until the morphology and genesis of a soil are known, no knowledge can be gained and no research can be planned most effectively to forecast the productivity of the land. Soil morphology gives a firm basis to develop principles of predicting the total space for tree roots to develop in search of available air, water and nutrients for their growth. The morphology of the soil is expressed in its profile and associated features.

ASSOCIATED FEATURES:

Surface drainage: It is directly related to the permeability and infiltration of the soil. In extreme cases it influences adversely the air and water balance of the soil and thus affects root growth markedly. The surface drainage can be characterized as: (i) good (ii) imperfect and (iii) poor.

PROFILE FEATURES:

Surface accumulation of organic matter alongwith the mineral soil constitute the profile of a forest soil. The nature and properties of humus and mineral layers reflect the general biological condition and storage capacity of site for air, water and nutrient supplies. Therefore both the layers must be considered in profile descriptions.

Organic matter deposits:

Organic matter in the form of either incorporated or unincorporated humus influences the moisture regime of soils as well as their structure and porosity to air. It serves as a direct source of energy for soil organisms and a reservoir of nitrogen and other essential plant nutrients. In excessive amounts,

organic matter may reflect poor drainage and be associated with low productivity.

On the basis of the grade of decomposition, the organic matter lying on the top of mineral soil is divided into L(litter), F(fermentation) and H(humus) layers. The nitrogen supplies of forest trees are met mostly in organic forms which depend upon the thickness, composition, structure and root penetration of each layer. These characteristics may be used to characterize the organic layers as given in site survey sheets. The organic matter accumulation is not uniform throughout. The recordings should therefore be based on a number of observations taken at several places to avoid the errors.

The C/N ratio (HOUBA, 1949; HANDLEY, 1954), availability of nitrogen (WITTICH, 1952), carbon dioxide production (SMIRNOV, 1955) and the microbial and faunal activities (NEF, 1957) are directly related with the kind of humus forms. It must therefore be included in profile descriptions. For the recognition of humus forms in the field, the following types are suggested, the details of which are given in KARTIERANLEITUNG (ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENKUNDE, 1971).

(i) Typ. Mull (ii) Cryptomull (iii) Wormmull (iv) Sandmull (v) Mull like moder (vi) Typ. Moder (vii) Raw humus like moder (viii) Raw humus poor in fine humus (ix) Typ. Raw humus (x) Raw humus rich in fine humus (xi) Moory (xii) Moist mull (xiii) Moist moder (xiv) Moist raw humus (xv) Brown mud (xvi) Grey mud (xvii) Putrified mud (xviii) Low moor peat (xix) High moor peat (xx) Transitional moor peat.

Mineral Soil:

The characteristics of the soils produced by soil forming processes are genetical in nature and differ from layers to layers.

Recognition of different horizons including geological substratum is the first step in profile characterization. The usefulness of profile descriptions is greatly increased by the proper use of genetic horizon designations which are described in detail in KARTIERANLEITUNG (1971) and Soil Survey Manual (1951).

The characteristics such as soil texture, stoniness, color, depth, humus content, structure, compactness, root penetration, calcareousness, soil reaction, permeability etc. are used to describe each horizons separately. Special features like concretion, mottlings, water stagnation, bleachings, etc. need also mention. The details of such features are given in site survey sheet. The numerical values like aeration vol. %, bulk density and available water capacity in mm are not recorded in the field. Their determination follows later on based on the data derived from the lab. analysed samples.

On the basis of the entire site observations the total evaluation is made in respect of the followings:

Parent material: The effect of parent material is expressed more subtly in derivative properties of soil profiles. Soil texture and amount and rate of release of minerals depend on texture and chemical composition of parent material and that soil drainage and root penetration below the solum are affected by size and orientation of structural cracks. Parent material is expressed in terms of geology and rock i.e. the source of soil origin such as alluvial, colluvial, loess, sandstone, granite etc.

Effective soil depth: It signifies the total volume of soil available for roots distribution and the supply of nutrients

and moisture required by the plant roots. Stone and gravel contents when present in higher amounts play an important role in reducing the available space for the spreading up of roots and simultaneously limit the supply of water and nutrients. It is less detrimental in fine textured soils than in sandy soils. Under some circumstances moderate amounts of coarse fragments may benefit growth by favouring deeper penetration of lighter rains and thus reducing evaporation losses. In profile the soil depth and stone content decide jointly the effective depth and are recognized as follows:

Soil depth:

<u>Classes</u>	<u>depth (cm)</u>
(i) very shallow	up to 15
(ii) shallow	15 - 30
(iii) moderate	30 - 60
(iv) deep	60 - 100
(v) very deep	over 100

Stoniness:

<u>Classes</u>	<u>Vol.-%</u>	<u>Stones</u>	<u>Notion</u>	<u>Gravels</u>
very poor	below 1	x''		g''
poor	1 - 10	x'		g'
medium	10 - 30	x		g
high	30 - 75	\bar{x}		\bar{g}
very high (Skeleton)	over 75	X		G

Soil texture: Soil texture plays important role in moisture and nutrient supplies, aeration, drainage, adsorption and release of cations. Clay and silt particles are the stores of nutri-

tional elements and the retention and availability of moisture in soil depends to a large extent upon clay and silt contents. With the help of finger test, the following textural classes are important to be recognized in the field, the details of which can be had from KARTIERANLEITUNG (1971).

<u>Textural classes</u>	<u>Notion</u>	<u>Textural classes</u>	<u>Notion</u>
Sand	S	Sandy Loam	sL
Silty Sand	uS	Silty Loam	uL
Loamy Sand	lS	Clayey Loam	tL
Clayey Sand	tS	Sandy Clay	sT
Silt	U	Loamy Clay	lT
Sandy Silt	sU	Clay	T
Loamy Silt	lU		

Water supply: The soil aeration and water supply to plants are directly related to pore size distribution. Texture, structure, humus content and compactness of the soil govern the pore size distribution. Stoniness and effective depth determine the storage capacity of the soil for moisture. Topographic factors affecting surface run off, seepage and proximity of ground water table have considerable bearing on soil moisture supply. The consideration of all the factors lead to classify the water supply status of sites as:

dry, moderately fresh, fresh, very fresh, ground fresh, reserve fresh, summer fresh, slope fresh, moist, slope moist, ground moist and wet.

Nutrient supply:

N, P, K, Ca and Mg are the major nutrients required by the plants. The evaluation of the status of N supply depends on humus content, its form and C/N ratio whereas parent material, topographic position, erosion or sedimentation decide the P

supply. The supply of K is the function of the amount and type of clay minerals whereas the Ca and Mg supplies are determined by pH values and parent material. Thus the variables used to express moisture supply usually contain effects of nutrients and water. Total depth and stone contents decide the nutrients storage capacity of soil. The fertility of a site with respect to the individual nutrients can be characterized as very poor, poor, moderate, good and rich.

Considering the fertility status of individual nutrient elements and the effective soil volume, the sites can be ranked into following nutrient supply classes:

<u>Ranks</u>	<u>Nutrient supply classes</u>
I	very poor
II	poor
III	moderate
IV	fairly rich
V	rich
VI	very rich

Aeration:

Since limitation in movement and supply of air occur when soil voids are occupied primarily by water, the soil water regime is intimately related to soil aeration. Clay and silt pans, compacted or cemented "hardpan" layers and compacted medium to heavy textured surface horizons are related to aeration. Poor aeration and impeded drainage are interdependent. The amount of fluctuation in water table during the growing season is a critical factor in poorly drained and badly aerated soils. In wet land areas, fluctuations in air and water supplies are produced by ground water movements within the root zone and are associated with conspicuous differences in site quality. There-

fore the ground water level and water stagnation status should also be recorded while characterizing the sites.

SUMMARY:

Locality factors determining the site complex have been discussed. To characterize the site in the field, easily ascertainable features have been proposed. To record the site features and morphological characteristics in the field, a universally applicable, "Site Survey Sheet" has been developed and appended.

REFERENCES:

- ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENKUNDE (1971): Kartieranleitung.
Herausgegeben von Bundesanstalt für Bodenforschung und den Geologischen Landesämtern der Bundesrepublik Deutschland. Redaktion: F. Kohl, München, 2. Auflage, Hannover, 1971.
- CARMEAN, W.H. (1967): Soil survey refinements for predicting Black Oak site quality in southeastern Ohio. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 31:805-810 pp.
- HANDLEY, W.R.C. (1954): For. Comm., Bull. 23:115 pp.
- HOUBA, A. (1949): Sborn, osl. Akad. zemed., 22:173-180 pp.
- LAUER, W. (1952): Humide und aride Jahreszeiten in Afrika und Südamerika und ihre Beziehung zu den Vegetationsgürteln. Bonner Geographische Abhandlungen, Heft 9. Bonn.
- LUNT, H.A. (1939): Soil characteristics, topography and lesser vegetation in relation to site quality of second growth oak stands in Connecticut. Jour. Agri. Res. 59:407-427 pp.

- MILANKOVITICH, M. (1930): Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie der Klimaschwankungen. Handbuch der Klimatologie, Bd.I, Teil A, Berlin.
- MITSCHERLICH, E.A. (1933): Der Einfluß klimatischer Faktoren auf die Höhe des Pflanzenertrages. Halle.
- NEF, L. (1957): Agricultura, Louvain (Ser. 2), 5 : 245-316 pp.
- PATERSON, S.S. (1956): The forest areas of the world and its potential productivity. Diss. Göteborg University (Sweden); Medd. Göteborgs Univ. Geogr. Inst. Göteborg 51:216 pp.
- RUBNER, K. (1934): Die Pflanzengeographisch-ökologischen Grundlagen des Waldbaus. Neudamm.
- SMIRNOV, V.N. (1955): Pochvoved. (6): 21.,31 pp.
- SOIL SURVEY STAFF (1951): Soil Survey Manual. U.S.D.A. Handbook No.18.
- WITTICH, W. (1952): Schr. Reihe forstl. Fak. Univ. Göttingen 4:106 pp.

Parameterization of site factors*

By

B.Ulrich and M.B.Shrivastava
Institute of Soil Science and Forest Nutrition,
University of Goettingen,
Federal Republic of Germany

1. Objectives

- 1.1 To develop ways of deriving quantitative site parameters from qualitative site description as it is common in site mapping.
- 1.2 To select the parameters best adapted to describe the height growth of Norway Spruce (*Picea abies* Karst.) in age 80 in the hilly region of Hesse.

2. Methods

- 2.1 Site description: At 41 sites replicate site descriptions according to fig. 1 have been made. The climatic data are interpolated from climatic tables.
- 2.2 Soil analysis: From 21 sites representing the whole pool samples have been collected from the humus layer (O horizon), the intensive root layer and the extensive root layer. The samples were analysed for: pH, content of C, N, P, phosphate fractions, exchange capacity (total and effective), exchangeable cations

* Part of the doctor thesis of M.B. Shrivastava:

Quantifizierung der Beziehungen zwischen Standortsfaktoren und Oberhöhe am Beispiel der Fichte (*Picea abies* KARST.) in Hessen, Diss. Göttingen 1976.

A contributed paper discussed at XVI IUFRO World-Congress, Oslo, June 20 - July 2, 1976.

Institut für Bodenkunde und Waldernährung der Universität Göttingen				Standortsaufnahmeblatt hess Staatswald - Fich inv				Top Karte 1: 25.000 Nr. Forstamt: Karlshafen				Rechs- wert:		Nech- wert:			
Name: M.B. SHRIVASTAVA				Datum: 29.5.1973				Lfd.Nr.: 1				Baum bzw Profil Nr 135					
KLIMA		Nähe 230 m NN		Vegetationszeit Tage > 10° C 150 - 160		Mittlerer Jahresniederschlag 776 mm		Mittlere Temperatur Jahr 8,0 °C		Vegetationszeit 16,3 °C		Wuchsgebiet Weserbergland		Wuchsterrit Reinhardswald			
BESTAND				Baumarten und Anteile		Alter		Ertragsklasse		Leistungsklasse		Durchschnitt		FLORA		Keine Bodenvegetation	
RELIEF				Ebene		Plateau		Tal		Tiefen		Tafelberg		Tafelau		Tafelau	
EXPOSITION				N		NW		NO		O		SO		S		SW	
Geländeform				Oberhang		Mittelhang		Unterhang		Hanglänge		Kurz (< 100m)		Lang (> 100m)		Hangform	
AUF-LAGE-HUMUS				Horizont		Mächtigkeit		Material		Gefüge		Durchwurzelung		HUMUSFORM		Typ	
MINE-RAL-BODEN				Geologie		Bodenart		Skelett-Raum		Farbe		Horizont		Tiefe		Abgrenzung	
AN-SPRACHE				Löß		sl U		x"		5YR 3/2		Aeh		h = 6,59		sch. PI	
GESAMT-BEUR-TEILUNG				Humusform		Typ. Moder (+)		Bodenart		sl U über İS		Podsoligkeit		schwach		messig	
Wasserhaushalt				mäss. track		mäss. frsch		templ. frsch		frisch		bräunl. frsch		sehr fr.		bräunl. frsch	
N-Verwertung				sehr schwach		schwach		messig		gut		reichlich		nach Humuswert und C/N-Verhältnis (Humusform)		nach Ausgangsgestein, Reliefposition, Erosion bzw. Sedimentation	
P-Verwertung														nach Tonmineral (Illit?) und Temp.anteil		Trophie. III	
K-Verwertung																	
Ca-Verwertung																	
Sonstiges				z.B. Bodenbearbeitung		Mistdüngung		Waldweiden		Strömung							

Fig. 1

(H, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al), soil texture, bulk density, pore space and pF curve. Calculation of other values like stores per ha, ratios etc. were made.

- 2.3 Control of soil texture and humus content estimated in the field by comparison with laboratory values.
- 2.4 Felling of 6 trees per site for measurement of tree height and age, correction of the measured height to the age of 80 by constructing height-age curves.

3. Parameterization:

As far as soils are concerned, the data from analysed soil samples have been used to find out relations to soil features laid out in the soil description. These relations are used to calculate the data for the soils not analysed.

- 3.1 of topographic features: see table 1
- 3.2 of available water and aeration: For the soil samples analysed multiple regression equations have been calculated expressing available water capacity (nFK, % pores 0.2-10 μm) and air capacity (LK, % pores $> 10 \mu\text{m}$) respectively as functions of texture, humus content, structure and looseness of soil. With the aid of regression equations nomograms were tabulated (table 2) which show nFK and LK for soils low in organic matter. If soil texture and soil looseness (L_h) have been estimated in the field, the values of

Table 1:

Influence of relief on sun radiation (S), air temperature (T) and air humidity (F) expressed in terms of numerical value (according to Hartmann, Eimern and Jahn, 1959)*

Exposition	Relief		Sun radiation (S)	Air temperature (T)	Air humidity (F)
	Slope position				
N-NNO, NNO-NO, N-NNW	upper		4	4	3
	middle		4.5	5	4
	lower		5	5	5
NO-ONO, ONO-O	upper		3	3	2
	middle		4	4	3
	lower		4.5	4.5	5
O-OSO	upper		2.5	3	2
	middle		3	3	3
	lower		2.5	2.5	5
OSO-SO	upper		1	3	2
	middle		1	2	2
	lower		1	2	3
SO-SSO, S-SSO, S-SSW, SSW-SW	upper		1	2	1
	middle		1	1	1
	lower		1	2	3
SW-WSW, WSW-W	upper		1	1.5	1
	middle		2	1	1.5
	lower		2	2	3
W-WNW	upper		2	3	1
	middle		3	3	2
	lower		3.5	3	3
WNW-NW, NW-NNW	upper		3	3	2
	middle		4	3	3
	lower		5	4	4
Plateau/Plains	-----		2	3	4
Valleys/ Depressions	-----		5	5	5

Explanation: S = Sun radiation; 1 = maximum, 5 = minimum
 T = Temperature ; 1 = warmest, 5 = coldest
 F = Humidity ; 1 = driest, 5 = moistest

* Hartmann, F.K. et al. (1959): Untersuchungen reliefbedingter kleinklimatischer Fragen in Geländequerschnitten der hochmontanen und montanen Stufe des Mittel- und Südwestharzes. Berichte des Dt. Wetterdienstes Nr. 50, Bd. 7, 39 pp.

Table 2:

The dependence of average pore size distribution on soil texture and compactness (organic matter content less than 3 %)

Soil texture	Soil loose-ness ¹ (L _h)	TPS <10μ (FK) (Vol.-%)	<0.2μ (FK) (Vol.-%)	<0.2μ (dead water) (>10μ (LK) (Vol.-%)	>10μ (LK) (Vol.-%)	0.2-10μ (nFK) (Vol.-%)
S	2	34	10	2	24	8
	3	34	18	6	16	12
	4&5	30	26	9	4	17
t'S	1&2	36	16	8	20	8
	3	34	21	11	13	10
	4&5	31	27	20	4	7
t-ES	1&2	38	22	18	16	4
	3	34	25	18	9	7
	4&5	31	27	20	4	7
l'S	1&2	39	14	4	25	10
	3	35	20	8	15	12
	4&5	31	28	11	3	17
IS	1	48	17	7	31	10
	2	37	17	7	20	10
	3	37	22	10	15	12
	4&5	32	29	13	3	16
IS	1	52	20	12	32	8
	2	37	20	12	17	8
	3	37	24	13	13	11
	4&5	33	30	16	3	14
sL	1	50	23	19	27	4
	2	36	23	19	13	4
	3	36	26	18	10	8
	4&5	33	30	20	3	10
sL	1	62	25	18	37	7
	2	40	25	18	15	7
	3	38	27	18	11	9
	4&5	35	32	20	3	12
uS	1	55	15	2	40	13
	2	38	15	3	23	12
	3	38	21	6	17	15
	4&5	33	30	10	3	20
uLS	2	40	22	8	18	14
	3	40	25	12	15	13
	4&5	36	33	19	3	14
sU	2	44	22	2	22	20
	3	44	24	6	20	18
	4&5	38	35	10	3	25
l'U-lU	2	44	27	9	17	18
	3	45	28	12	17	16
	4&5	39	36	15	3	21
IU	3	45	32	20	13	12
	4&5	40	37	22	3	15
uL	2	42	30	18	12	12
	3	42	31	20	11	11
	4&5	38	35	22	3	13
suL	2	40	27	17	13	10
	3	40	28	17	12	11
	4&5	36	33	20	3	13
slU	2	42	25	9	17	16
	3	42	26	12	16	14
	4&5	37	34	15	3	19
U	3	47	25	5	22	20

$\bar{s}T, stL$	3	36	30	25	6	5
	4&5	33	30	25	3	5
$t'L, utL$	3	41	33	25	8	8
	4&5	38	35	26	3	9

¹very loose = 1 ; loose = 2 ; moderately loose = 3 ;
compact = 4 ; very compact = 5 .

Table 3:

Addition and deduction in soil water supply

a) according to exposition and slope steepness:

Exposition	slope steepness	Addition/deduction(mm)
N to NNO, NNO to NO, N to NNW	moderate	(+)10
NNW to NW, NO to ONO, ONO to O	strong/steep	(+)15
NW to WNW, WNW to W, O to OSO	moderate	-----
	strong/steep	(+) 5
OSO to SO, WSW to W	moderate	(-) 5
	strong/steep	(-)10
SO to SSO, SSO to S, S to SSW	moderate	(-)10
SSW to SW, SW to WSW	strong/steep	(-)15
Plateau/Plains	plain/undulating	-----
Valleys/depressions	----	(+)15 upper short (+) 5 long (+)10 middle short (+)10 long (+)15 lower short (+)15 long (+)15

b) according to slope position and length of slope:

slope position	length of slope	Addition/deduction(mm)
upper slope	short	(-) 5
	long	(+) 5
middle slope	short	(+) 5
	long	(+)10
lower slope	short	(+)10
	long	(+)15

c) according to subsoil compactness:

subsoil compactness	Addition/deduction(mm)
loose	-----
moderate	(+) 5
compact	(+)10
very compact	(+)15

nFK and LK can be obtained directly from the table 2.

From the values of nFK in % the nFK in mm (l/m^2) per intensive and extensive root layers were calculated considering depth and stone content of that layer.

The influence of exposition, slope steepness, slope position, length of the slope and subsoil compaction have been taken into account according to table 3 for the determination of soil water supply.

During site description the soil water supply status was estimated qualitatively (see site description "Wasserhaushalt"). Table 4 shows the mean values of soil water supply for the different water status classes and a water code derived from these mean values.

3.3 of nitrogen: Calculation of C/N ratios for the different humus forms, according to the results presented in table 5.

The mean values served also for the calculation of nitrogen stores in O_H and A_h horizons.

3.4 of phosphorus: In A_h horizons relations between P_t content and humus content have been found (fig. 2). For the intensive and extensive layers the following mean values have been found:

Table 4: Classification of soil water supply

Water status classes	Soil water supply mean value (l/m ²)	S.D.	Water Code
moderately dry (mäßig trocken)	51.9	12.3	5.2
moderately fresh (mäßig frisch)	73.1	20.1	7.3
fairly fresh (ziemlich frisch)	80.0	16.4	8.0
fresh (frisch)	104.0	10.9	10.5
very fresh (betont frisch)	111.0	15.4	11.1

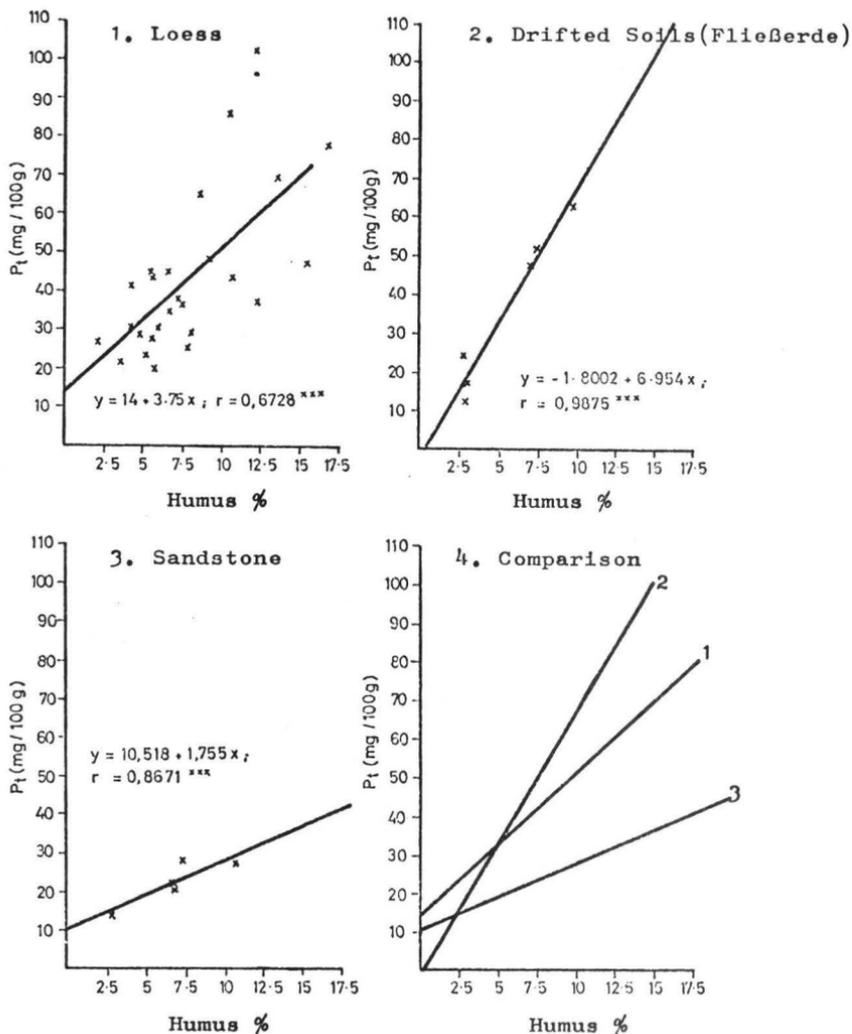
Table 5: C/N and C/P ratio of the humus forms (in brackets: Coefficient of variation)

Humus forms	O _H -Horizons		A _h -Horizons		
	C/N	C/P	% N=a+b(%C)		
			a	b	r
typ.moder	31.5(14)	364(42)	0.0125	0.0347	0.80 ⁺⁺⁺
raw humus like moder	34.7(8.1)	546(30)	0.00981	0.0300	0.86 ⁺⁺⁺
typ.raw humus	35.1(2.6)	551(13)	0.0166	0.0257	0.98 ⁺⁺⁺
raw humus poor in fine humus	34.7(5.8)	522(11)	0.0157	0.0245	0.97 ⁺⁺⁺

Table 6: Mean values of cation saturation degree X^S

Element	A _h -horizon		Intensive and extensive root lay	
	oligotroph (IV + V)	mesotroph (I + II + III)	oligotroph (IV + V)	mesotroph (I + II + III)
H		0.20	0.023	0.052
Na		0.012		0.020
K	0.013	0.019		0.032
Ca	0.070	0.11	0.054	0.071
Mg	0.024	0.030	0.022	0.028
Fe		0.072		0.012
Mn		0.017		0.042
Al	0.62	0.51	0.79	0.66

Fig. 2: Relationships between humus content and P_t (mg/100 g) in A_h horizons.



Parent material	mg P _t /100 g soil (coeff.of variation)
sandstone	18 (20)
loess	25 (26)
drifted soil (Fließerde)	43 (17)
slate/clay schicht (Tonschiefer)	37 (29)

The different P fractions in all the three soil layers are in close correlation to P_t ($r > 0.82$).

3.5 of exchangeable cations: For soils formed on sandstone the following regression equations have been found relating the effective cation exchange capacity (CEC_e) to the content of clay, silt and organic matter (O.M.).

$$A_h \text{ horizons: } CEC_e = 24.1 - 0.0441 (\text{clay } \%) + 0.447 (\text{silt } \%) + 7.53 (\text{O.M. } \%); r = 0.86^{+++}$$

intensive and extensive root layers:

$$CEC_e = 18 + 2.25 (\text{clay } \%) + 0.0643 (\text{silt } \%) + 0.632 (\text{O.M. } \%); r = 0.75^{+++}$$

With clay, silt and organic matter contents taken from the soil descriptions these equations were used to calculate the CEC_e.

Since the soils varied only very limited in pH (pH-A_h = 3.10 ± 0.21; pH-intensive root layer = 3.76 ± 0.23; pH-extensive root layer = 3.75 ± 0.28) no relation was found between pH and saturation degree

X_i^S of the different cations i . Therefore mean values have been calculated for the different trophic classes described in the site description. If no significant difference was found they were combined together as shown in table 6 for soils on sandstone.

The content of an exchangeable cation i , S_i , is calculated according to S_i ($\mu\text{val/g}$) = $X_i^S * \text{CEC}_e$ ($\mu\text{val/g}$)

3.6 Limitations: The statistical relations (regression equations, mean values) developed from the analysed soil samples are valid only for the collective they are representing.

4. Selection of parameters

In total 220 independent variables have been defined by using different approaches to express the growth factors (e.g. different kinds of rain factors combining precipitation and temperature values; or expressing nutrients as contents, as ratios, as stores; or grouping the sites according to the site description and developing codes for characterizing the different groups). With each parameter regression equations to tree height as dependent parameter were calculated in order to define the type (linear, quadratic and cubic) and significance of correlation. Parameters not significantly correlated with tree height have been discarded. 51 Parameters remained. 44 of these parameters explained in a stepwise

multiple regression 97.4 % of the total variation in tree height ($R = 0.9867$) with a standard estimation error of 4.4 % of the mean tree height.

For the further screening of parameters the following criterions have been used: a) correlation matrices; from data closely correlated to each other only one was left; b) knowledge about causal relations between parameters; c) each growth factor should be represented by one or few parameters only; d) incorporation in stepwise multiple regression; e) special view points like case of determination of parameters.

As a result of the parameter selection it can be said that with 20 parameters selected appropriately under different view points multiple correlation coefficients R of ~ 0.9 , with 10 parameters $R \sim 0.83$ may be achieved.

In respect to the growth factors the soil water supply seems to be of greatest importance to the growth of spruce in the area under investigation, followed by nitrogen.

As a further result of the investigation data have been provided characterizing site groups distinguished in the field by quantitative data like precipitation, temperature, soil water supply, air capacity in the soil, nutrient stores, nutrient contents, nutrient ratios etc. Since the importance of these parameters to the tree growth is known from the regression ana-

lysis, the relevant ones can be selected for site characterization as base for necessary decisions concerning forest management and environmental influences.

Summary

At 41 sites in Hesse the tree height of Norway Spruce in age 80 as dependent variable and 220 independent variables regarding soil, climate and exposition have been determined. The Soil variables, describing aeration, available water and nutrient status, were derived as follows: from 2 pits at each site soil descriptions are made and soil samples collected. A representative sample set was analysed in the lab (C_t , N_t , P_t , pH, exchangeable cations, CEC, texture, pF curve). The lab data served for the control of soil description (e.g. texture, humus content etc.) and - with the help of regression equations correlating soil data with each other (e.g. $CEC = f(\% \text{ clay}, \% \text{ silt}, \% \text{ C})$) for the calculation of data for all profiles. Finally the data are expressed as capacity factors (amounts, stores), as intensity factors (contents, concentrations, ratios like C/N) and as codes (rain factor, water code, topo code). The data screening was done using correlation matrices and simple regressions as well as multiple regressions to the dependent variable (tree height). The best fit was achieved by a multiple regression including 44 variables, $r = 0.987$. The approach allows to select independent variables best suited for describing site factors.

DELINEATION OF CHIR-PINE AREAS IN WESTERN HIMALAYAS FOR
RAISING ECONOMIC PLANTATIONS

By

M.B. Shrivastava¹ and B. Ulrich²

Institute of Soil Science and Forest Nutrition,
University of Goettingen,
Federal Republic of Germany

Summary

The methods of site delineation have been discussed. To select the suitable areas for afforestation purposes in Chil-Pine zones of Western Himalayas, a system of delineation has been described. A map showing the site provinces and site regions has been appended. The important factors of locality has been chosen to form the hierarchy of site classification. The site type has been defined with 10 cipher Key-numbers. Each site type has further been assigned to a potential production class. Based on site types and production classes, a general forest use capability classification has been developed. The entire areas of Western Himalayas covering the Chil-Pine zones may be delineated on the ground as well as on the map for different use capability classes. It will help the foresters in selecting the suitable sites for afforestation/reforestation and making necessary decisions for investment in raising the plantations.

1 Research Associate, Site Evaluation

2 Professor and Director

Introduction:

The vast stretches of Western Himalayas falling under subtropical climatic zones of Indo-Pakistan sub-continent, extending from Kumaun to Peshawar and constituting the low hills (Siwaliks) and outer Himalayas (from 700 to 1520 m), carry the extensive chil-pine (*Pinus roxburghii*) forests. It is the home of natural chil-pine forests and that is why called the Chil-Zones of North-West Himalayas. Most of the forests managed under scientific working plans regenerate naturally. The area is densely populated and the economy is intimately bound with the natural forest resources. Due to mismanagement, maltreatment, anthropogenic and natural calamities, considerable portion of the areas in Chil-Zones are either barren or carrying inferior type of forests commercially unimportant.

In order to bridge the present wide gap between the supply and demand of the forest produce, large scale plantations of both native and exotic species are being raised, either for replacing the low yielding forests and less valuable species by high yielding and valuable species (reforestation) or for afforesting the barren and degraded lands (afforestation). The recognition of the productivity of forest lands and of establishing suitable management programmes for them are the prerequisites for any plantation programme. This fact has been lately realized in view of the failures of large scale Eucalyptus plantations in Indian Sub-continent due to the lack of adequate knowledge about the productivity of lands and choice of species. It is therefore most obligatory to take up the Pre-investment Surveys for plantation programmes in Chil-Zones of West Himalayas and delineate the areas on the ground as well as on the maps which will be most suitable for making investment for raising plantations.

Methods of delineation:

Especially in Canada and Germany this type of work has been carried out for the last 3 decades. The systems of their working are very intensive, costly and time consuming.

Canadian method:

The site delineation system developed in Ontario by HILLS and his colleagues is the most comprehensive one in Canada. The system describes, classifies, maps and evaluates the potential productivity of land. In this system the physiographic characteristics of ecosystems are used as a stable framework within which the detailed edaphic and vegetational features are studied. Interpretation of aerial photographs is a vital technique in the mapping of often inaccessible areas. The whole system comprises of taxonomic classification, classification and mapping of manageable areas and site evaluation.

1. Taxonomic classification: A forest site is a complex ecosystem of land and forest features. The classification, therefore, is divided into two parts: (1) on the basis of land features and (2) on the basis of forest features. This provides physiographic site types and forest types, which are combined to form total site types.

The physiographic classification: Since ecosystems are dynamic systems, physiographic features have been chosen to constitute the logical frame of reference, because these features remain most stable, constant and easily recognizable. These are local climate (temperature and humidity), soil moisture regime and nutrient regime and are called "available features". These available features are expressed through more readily recognizable and measurable physiographic features which are called "potential features". The "potential features" which govern the local climate of a site include regional climate (macroclimate) as a basis and those which modify this at the local level, namely topographic features, soil material and drainage (PIERPOINT, 1964). Soil moisture regime is determined by the macroclimate, pore pattern, underground water and topographic features. The supply of nutrients depends on the mineralogical composition of the soil.

The relative levels of each of these features are estimated on an 11 digit scale covering the complete continuum from extremely low (0) to extremely high (9) as follows:

0 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

The 11 classes can be grouped into broad classes; for example, for moisture regimes: dry (0, 0), fresh (1,2,3), moist (4,5,6) and wet (7,8,9).

The "potential features" viz. climate, kind and depth of geological material, soil moisture and soil profile are used in the development of a hierarchical physiographic classification system comprising four levels namely, site region, landtype, physiographic site type and site condition.

Site Region: On the basis of macroclimate (effective temperature and humidity) the entire area is divided into different site regions such as Humid Eastern Ontario; Humid Western Ontario and Subhumid Western Ontario. These are the regions within which specific plant successions upon specific landform position occur. Within a site region the relationship between plant succession and landform (Relief and geologic material) is relatively uniform whereas similar landform within different site regions will support different plant succession. Since this division is based on regional climate, the site regions may be called climatic regions.

Landtype: On the basis of the geologic material occurring within the normal rooting depth, the site region is divided into different landtype. For convenience each geologic material is named after a place. Thus landtypes are actual areas of land described and named in terms of the taxonomic classes of geologic material represented there.

Physiographic site type: It is a sub-division of a land-type and is defined by narrow ranges in soil moisture regime, local climate and depth of each geologic material occurring within the root zone. If all the gradients used in defining the physiographic site types are used in subdividing an area of any given landtype, the resulting unit is a site type. An example of a site type would be, "moderately deep, dry sites with a

hot and dry local climate" developed on loess material.

Site condition: The condition of the upper soil horizon, particularly of the organic and mixed organic-mineral layers, at each individual area is called site condition. Variations in site condition within any one particular physiographic site type reflect differences in history of forest growth and disturbances, and influence both the actual forest production and the competition of undesired vegetation during forest establishment.

The Forest Classification: The biotic features of ecosystems include the forest cover types and ground vegetation types. The type of forest cover (tree spp. only) that occurs repeatedly on similar physiography in the same stage of forest succession within a site region is called a forest cover type. The lesser vegetation type, is used to classify the lesser vegetation growing under the forest tree cover on an area.

Groundvegetation is regarded as an indicator of site condition when considered in conjunction with physiographic site and tree cover at a particular time. Groundvegetation thus aids in assessing the actual productivity and the effects which particular silvicultural treatment might have.

These two vegetation types are integrated to classify the total forest vegetation on any specific physiographic site. These combined vegetation types are called forest types.

The classification of total site: This is the ultimate process of site classification and is an integration of physiographic and forest classifications. The complex of land and forest features are combined. Total site type is a particular forest type growing within a particular physiographic site type. A change in either of these types results in a different total site types, having a different response to a particular cultural treatment and having a different productivity.

2. Classification and mapping of manageable areas:

Though the classification system provides the taxonomic units for the recognition of types, the land areas are not always homogeneous and are frequently too small an area for the mapping

of single taxonomic units to consider conveniently in forest management. A number of manageable mapping units have therefore been developed.

Landtype component: It is a convenient manageable physiographic unit and is described by the physiographic site types represented on the area. It may have only one physiographic site type or a pattern of physiographic site types within a landtype usually showing the areal variation in moisture regime or depth over bedrock.

Forest components: Likewise, the vegetation is divided into forest components. These normally coincide with the landtype components, due to the existing close relationships between vegetation and physiography.

Ecological unit: It is a combination of physiographic unit and forest unit which is of a size suitable for forestry operations. It is a unit for management purposes, described in terms of the landtype components and forest components present on the area.

Site district: These are areal subdivisions of site regions based on the distribution pattern of physiographic features such as relief, type of bedrock, parent materials etc. The site district occupy no direct place in the classification hierarchy, but they do delineate convenient areas, each of which has a particular pattern of landtype and, hence, forest sites and forest vegetation.

The mapping programm relies heavily on the interpretation of aerial photographs, based on a field knowledge of ecology, bedrock geology and the influence of glacial history on the distribution of parent soil material (BURGER, 1957).

3. Site Evaluation: This comprises of the rating of potential forest production and the efforts required to obtain the potential production for each physiographic site type.

A comparative evaluation system of production classes from I (the best) to V (the poorest) has been employed. These classes may express for each tree species the relative gross merchantable volume and the quality of dominant trees. The potential

production of a physiographic site type refers to the best production of that species observed on a number of places belonging to that site type.

The present competition potential, as governed by the type of forest present, the physiographic conditions and the characteristics of the desired vegetation determine the degree of efforts required to obtain a desired crop. It is therefore assessed within total site types or ecosystems. A comparative scale of 5 classes from I (very low) to V (very high) has been established and can be defined in terms of operations or costs (HILLS and PIERPOINT, 1960).

The production and degree of effort classes are integrated to rate the forest use capability classes from A (the best) to G (the poorest) either for individual tree species or for general forestry use. The scales of rating are regional.

German method:

The german methods adopted in different States takes into account the main habitat features of ecological importance. These methods are outstanding for the calibre of the studies undertaken in the various disciplines making up the ecological environment. In brief the method prevalent in Hesse Province is described below:

It is a combined survey method which characterizes the site-types with the help of climate, soil, vegetation and yield features. Here sitetype includes all the individual sites which irrespective of their location exhibit similar site conditions, possess correspondingly the similar yield potentiality and react likewise with silvicultural techniques. The sitetype is described through following categories:

<u>Key-Ciphers</u>	<u>Units/Components</u>	<u>Chief criterion</u>
1	Growth Region	Great landscape defined through general climate, rivers, mountains hills and plains.
2	Growth District	Individual landscape (Geology)

3	Growth Zones (Elevation gradations)	Vertical climate, Forest formations, vegetation types.
4	Atmospheric humidity (climate)	Humidity index $\frac{\text{mmVZ}}{\text{tvS} + 10}$ (mmVZ = rainfall in mm during the growth period; tvS = average temperature during growth period in °C.)
5	Water Supply Status	Groundflora, indicator
6	Nutrient supply (Trophy)	plants, terrain and soil features.

The six categories are enciphered so that the sitetype with a 6 cipher key numbers is defined. The first 2 numbers (Growth Region and District) serve chiefly as classification features, whereas the real sitetype is described through the codification of growth zone, atmospheric humidity, water- and nutrient supplies.

The geography and the uniform general climate (rainfall and temperature) are the deciding factors for regional classification of the areas into Growth Regions whose subdivisions into growth districts follow after geology and general terrain features.

Example: "Rhein-Main-Plains¹" : Growth Region (Cipher 1)
 "Lower Main-Plains" : Growth District (Cipher 2)

The Growth Zones are the expressions of climatic characters influenced by the degree of latitudes and altitudes, and characterized through definite forest associations.

Example: Climatic site group of plains to approximately 200 m above mean sea level: "Bordered Oak-Mixed Forest Zone": Growth Zone (Cipher 3)

The humidity index (H.I.) calculated for the period of vegetation (May to September) constitute the chief criterion to define the atmospheric humidity.

1 Rhein and Main are the chief rivers flowing through Hesse State.

Example: H.I. up to 9.9 : strong subcontinental } atmospheric
H.I. 20 and above : very strong subatlantic } humidity
(climate)
(Cipher 4)

The topographic features like grade, length, shape, position of the slope and the exposition in combination with soil morphological features such as depth, texture, structure, organic matter content and stoniness etc. decide the water supply status of a site.

Example: dry } Water supply (Cipher 5)
fresh etc. }

The indicator plants, natural vegetation, humusforms and soil profile features reflect the nutritional status of the site.

Example: Oligotroph (poor nutrient supply): Trophy (Cipher 6).

An example of the sitetype formation according to key numbers system is given below:

Forest Division: Rossberg

Compartment: 21 A

<u>Site Elements</u>	<u>Description</u>	<u>Key-Ciphers</u>
Growth Region	Vogelsberg ¹	4
Growth District	Anterior Vogelsberg (Basalt and loess)	44
Growth Zone	Upper Beech-Mixed Forest Zone (Climax vegetation)	444
Atmospheric humidity (Climate)	H.I. 12-13.9 (weak subcontinental)	4443
Water supply	Tendency to moist (plain to undulating terrain, parabrown soil-pseudogley)	44436
Nutrient supply	Eutroph (good nutrient supply)	444361

1 Name of the hill.

Key-Cipher of sitetype: 444361

Silvicultural-Economic evaluation of the sitetypes in Hesse:

As explained above, the entire area is divided into different sitetypes and delineated on the map as well as on the ground. Based on silvicultural requirements and natural regeneration status of the tree species which can be grown on the site, the sitetypes are assigned to a particular management type (working circle) i.e. for definite tree species, pure or mixed crops. On sites where more than one species can grow well, two or more alternative management types are suggested. Based on the field observations, site conditions and existing yield tables, the potential productivity of the sites in terms of quality classes for different species are determined. For each sitetype the need of management practices, silvicultural operations, degree of efforts, fertilizer requirements etc. are ascertained. The sitetype and associated growth potential (for main timber species to be grown) in combination with the other economic considerations are the deciding factors for the inclusion of areas in plantations. The best areas are taken first for plantations. In case the areas are not productive or even productive but require much efforts and expenditure, are either left or not given top priority in afforestation programmes.

METHOD PROPOSED FOR THE DELINEATION OF CHIR-PINE AREAS IN WEST-HIMALAYAS:

For Pakistan and India an easily applicable, accurate, cheap and less time consuming method of delineation is needed. The conditions in Indo-Pakistan subcontinent are different from those prevalent in Germany and Canada. The Canadian and German methods can not therefore be followed exactly. With certain modifications, additions and subtractions, both the methods can be combined together to evolve a new method for Chil-pine areas. The whole procedure can be completed in three stages, viz. (i)delineation of site types, (ii)evaluation of potential production and (iii)use capability classification.

I: Delineation of sitetypes: The sitetype will be defined with a 10 cipher key-numbers. All the important factors of locality having bearing on forest growth shall be taken as chief criterions for the delineation of areas into different categories. The whole process can be completed in following successive steps.

Step I: The presence of characteristic vegetation is the direct result of climate prevailing over the area. The geographical position at first hand decides the general climate of an area. It is therefore necessary to divide the entire chil-belt into Site Provinces on regional basis. The following Site Provinces and key-numbers are proposed to be followed.

Cipher: 1

<u>Site Provinces</u>	<u>Key-numbers</u>
NWFP-Himalayas (North West Frontier Province Himalayas)	1
Kashmir Himalayas	2
Punjab Himalayas	3
Kumaun Himalayas	4

Step II: The uniformity of the general climate in Western Himalayas is modified to a great extent by the relief and topographical features. The Site Provinces should be divided into Site Regions based on great landscapes distinguished through prominent rivers or mountains. For each site province, the following site regions (great landscapes) along with key-numbers are proposed. The site regions have been named after the prominent places.

Cipher: 2

<u>Site Province</u> (Key-numbers)	<u>Site Regions</u>	<u>Great landscapes</u>	<u>Key-numbers</u>
1	Mahmand	between Kunar and Panjkora rivers.	11
	Dir	between Panjkora and Swat rivers.	12

	Swat	between Swat and Indus rivers.	13
	Haraja	between Indus and Jhelum rivers.	14
2	Pir-Panjajl	between Jhelum and Chenab rivers.	21
	Jammu	between Chenab and Ravi rivers.	22
3	Kangra	between Ravi and Beas rivers.	31
	Hoshiarpur	between Beas and Sutlej rivers.	32
	Sirmoor	between Sutlej and Tons rivers.	33
4	Chakrata	between Tons and Jamuna rivers.	41
	Garhwal	between Jamuna and Ganga rivers.	42
	Ranikhet	between Ganga and Kosi rivers.	43
	Almora	between Kosi and Sarda rivers.	44

The Site Provinces and Site Regions are shown in the map (Fig.1).

Step III: The each of site regions comprise of a series of mountain ranges which are more or less parallel to one another and correspond to different geological formations. The southern part receive precipitation as rains whereas the northern part to some extent in the form of snow. The distribution of rainfall within a site region is not uniform. It is influenced by the chain of mountains which run east-west wards and vary in elevations. This is the reason for temperature differences between southern and northern parts too. The site regions are divisible into parallel longitudinal zones corresponding to geological formations (PURI, 1970). On the basis of longitudi-

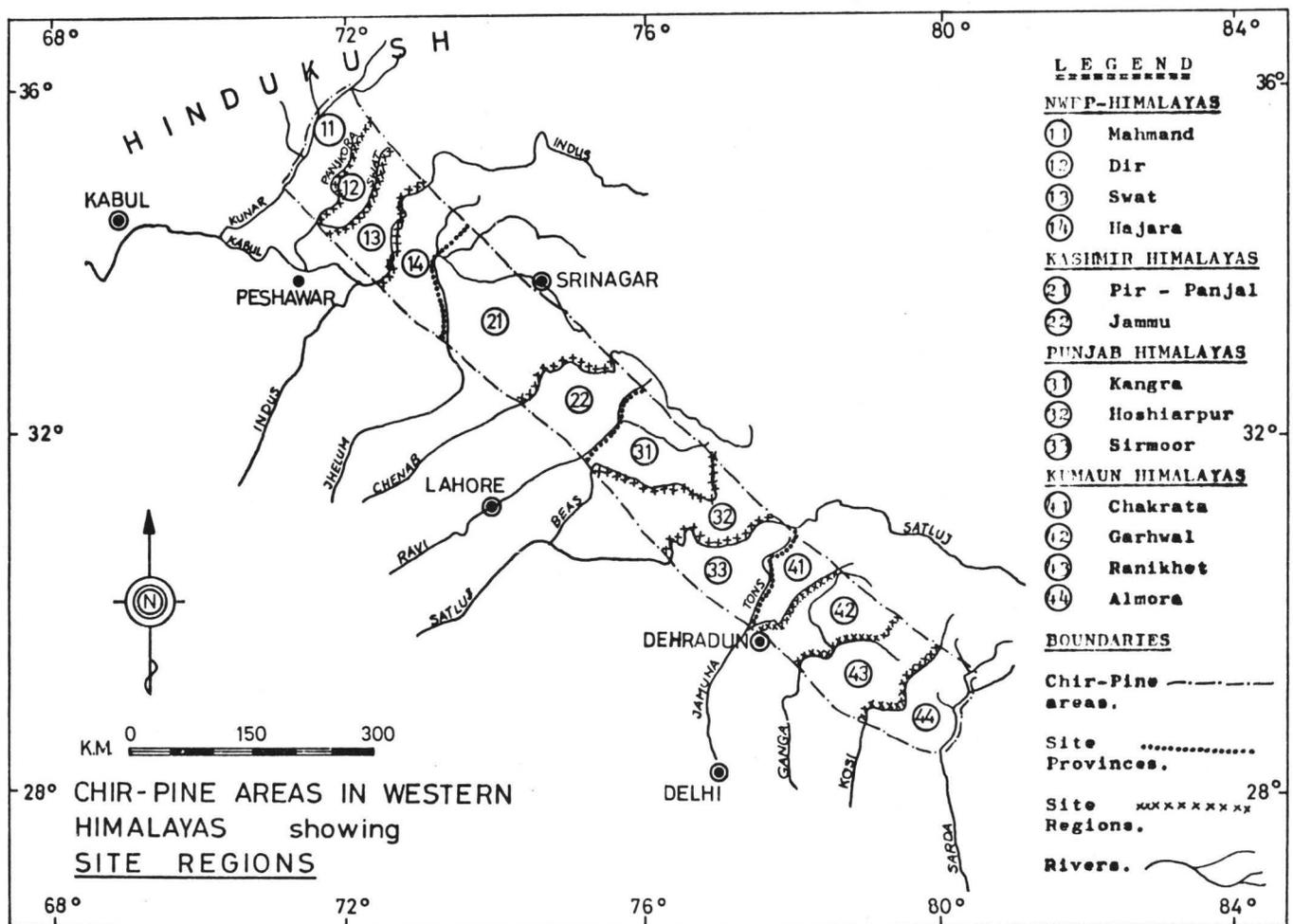


Fig. 1 : The site regions of Chir-pine areas in Western Himalayas.

nal zonations, the following subdivisions of site regions into Site Districts are proposed.

Cipher: 3

<u>Site Districts</u>	<u>Longitudinal Zones/Geological formations</u>	<u>Key-numbers</u>
Sub-Himalayan or Siwaliks	Bordering the Indus-Gangetic plains and consisting of the Siwalik formations, forming low hills. This consists of sediments of tertiary age which are composed of loose conglomerates, shales and sandstones with veins of red marl or clay -all friable rocks. The elevation generally ranges upto 1220 metres.	1
Outer Himalayas	It lies towards north of Siwaliks. The strata are similar to Sub-Himalayas but the upper layer is somewhat of harder sandstone. The elevation ranges upto 1830 metres.	2
Middle or lesser Himalayas	Composed of crystalline and metamorphic rocks, such as granite, gneiss and schists with unfossiliferous sedimentary deposits of ancient origin. The general height ranges from 1830 to 3050 metres.	3

Step IV: In their Forest Typology, CHAMPION and SETH (1964), CHAMPION, SETH and KHATTAK (1964) have allotted the entire Chilibelt to the, "Montane Sub-tropical Forests", and further divided into following groups.

- (i) Sub-tropical Pine Forests.
- (ii) Sub-tropical dry evergreen forests.

The entire tract of pine forest is rather sharply differentiated at the upper limit with a restricted transition to Oak forests. At the lower altitude, however, there is a much more intimate

mingling with the deciduous trees of the tropical mixed deciduous forests, whose dominance appearing to be related mainly to topographically conditioned micro-climatic variation. Whereas with fire protection, the pine higher up loses ground to the broad-leaved species but in the lower reaches it is the pine that spreads. Here the forest management tends to be different in two cases. Therefore the following subtypes have been differentiated.

- (i) Lower or Siwalik Chir-pine forests.
- (ii) Upper or Himalayan Chir-pine forests

On the basis of floristic composition, MOHAN (1933) has divided the lower zone forests into three fairly distinct management subtypes for the purpose of following different regeneration techniques.

- (a) The lower or unstable subtype.
- (b) The middle or intermediate subtype.
- (c) The upper or stable subtype.

The above subtypes have been split into 6 by MOHAN and PURI (1956) for the purpose of providing correlation between the vegetation and soil features as under:

- (i) Chir-Carissa-grass type with deficient regeneration.
- (ii) Chir-Carissa-Indigofera type with abundant regeneration.
- (iii) Chir-Quercus incana type.
- (iv) Chir-Acacia catechu-grass type.
- (v) Mixed Chir-pine community.
- (vi) Open Chir-pine community.

Over considerable areas in chil-zones, the overwood has been destroyed or perhaps has been unable to develop owing to excessively dry and shallow soil, and open scrub formations occupy the ground. CHAMPION and SETH (1964) have assigned them the status of xerophytic-edaphic, and biotic climaxes and classified them to degraded subtypes as under:

- (i) Himalayan Subtropical scrub.
- (ii) Subtropical Euphorbia scrub.
- (iii) Olea cuspidata scrub.
- (iv) Acacia modesta scrub.
- (v) Dodonaea scrub.

Based on the altitudinal zonation and forest formations (Plant associations) the Chil-pine areas of Western Himalayas can be divided into Growth Zones. The following Growth Zones along with the key-numbers are proposed.

Cipher: 4 and 5

<u>Growth Zones</u>	<u>Key-numbers</u>
The Siwalik lower or unstable Chil-forests.	10
The Siwalik middle or Intermediate Chil-forests.	11
The Siwalik upper or stable Chil-forests.	12
The Himalayan or upper Chir-pine forests.	20
Subtropical dry evergreen forests.	30

On the basis of floristic composition, plant succession and the correlations between vegetation-soil-environmental features, the growth zones can further be delineated into following Sub-Growth zones:

Cipher: 6

For Growth Zones 10,11 and 12:

<u>Sub-Growth Zones</u>	<u>Key-numbers</u>
Chir-Carissa-grass type.	1
Chir-Carissa-Indigofera-grass type.	2
Chir-Quercus incana type.	3
Chir-Acacia catechu-grass type.	4
Mixed Chir-pine community.	5
Open Chir-pine community.	6

For Growth Zone 20:

Himalayan Subtropical Scrub.	1
Subtropical Euphorbia Scrub.	2
Chir-Quercus-Rhododendron type	3

For Growth Zone 30:

Olea cuspidata Scrub forest.	1
Acacia modesta Scrub forest.	2
Dodonaea Scrub	3

Step V: Geology has a great bearing on the presence of chil and its regeneration power in a particular tract. Chil forests are mostly confined to the Sandstone formations and whenever these formations are replaced by rock formations of the Himalayan series, the chil is replaced by Ban Oak (*Quercus incana*); so predominating is the influence of geological formation that even lowlying outliers of the Himalayan series in the widest of true chil altitudinal zone carry a ban crop, as instanced by the Dhalun forests of Dharamsala Range, Shahpur forests of Kangra Range and Andretta forests of Palampur Range (ROMESH CHANDRA, 1952). In middle Himalayas pure pine community extends upto an altitude of 3000 metres or more on quartzite as is evident in Parbatti valley (PURI, 1970). Quartzite formation is the true home of the chil-pine and it tends to remain in a stable stage. In distinguishing the site types, the following important geological substrata are suggested to be recognized and enciphered with the proposed key-numbers.

Cipher: 7 and 8

<u>Geology</u>	<u>Key-numbers</u>
Tertiary Sandstones	01
Kasauli formations	02
Karol Series	03
Subathus Series	04
Dagshais Series	05
Nahan Series	06
Alluvium deposits	07
Siwalik Conglomerates	08
Himalayan Schistose	09
Quartzite	10
Chriystalline and metamorphic rocks	11
Limestone and slates	12
Ferruginous clay substratum	13

Step VI: For better growth and development plants require water and nutrients which are met through soil. The nature and properties of humus and mineral layers reflect the general biological condition and storage capacity of site for air, water and

nutrient supplies (SHRIVASTAVA and ULRICH, 1977). The profile characteristics i.e. morphology of the soil allows to rank the sites into relative water and nutrient supply classes. The following water and nutrient supply classes are proposed for recognition and mapping while delineating the chil-pine areas.

Cipher: 9

<u>Water supply</u>	<u>Key-numbers</u>
dry	1
moderately fresh	2
fresh	3
very fresh	4
reserve fresh/ground fresh/summer fresh	5
slope fresh	6
moist	7
slope moist	8
ground moist	9

Cipher: 10

<u>Nutrient supply</u>	<u>Key-numbers</u>
very poor	1
poor	2
moderate	3
fairly rich	4
rich	5
very rich	6

Example of Sitetype formation in Western Himalayas:

<u>Site Elements</u>		<u>Key-numbers</u>
1. Site Province	:NWFP-Himalayas	1
2. Site Region	:Hazara	14
3. Site District	:Middle or lesser Himalayas	143
4. Growth Zone	:Himalayan or upper Chir- pine forests	14320
5. Sub Growth Zone	:Chir-Quercus-Rhododendron	143203
6. Geology/Parent rock	:Quartzite type	14320310
7. Water supply	:fresh	143203103
8. Nutrient supply	:fairly rich	1432031034

Cipher-Code for Sitetype: 1 4 3 2 0 3 1 0 3 4

II. Evaluation of potential production:

The site-types separated on the basis of land and vegetation features primarily affect both forest production and the reaction of the forest vegetation to silvicultural treatments. Within a site region pines and associated species occur upon a number of sitetypes forming a variety of forest types with different floristic composition. This results in a wide range of production for the species within the site region. Production can be measured in absolute terms of volume and quality of wood produced. This will involve extremely great physical work and will take considerable time. Till these data are available, a comparative production assessment in different classes can be done, which will serve the foresters almost as well as an absolute evaluation and can be reproducible by any reasonably well trained worker. In determining these classes in the field, the relative gross merchantable volume and the quality of the dominant trees are noted with the space occupied by the trees of a particular species. The observation on any one species may be made on many trees in pure stands or on groups of trees individuals of that species in mixed stands. Later on this volume yields can be calculated per Hectar basis considering the space occupied and the density of the stocking and adjusted at rotation age. A record is made of the sitetype. A picture of the pro-

duction range of the species within the site region is thus built up and the range divided into comparative classes. After a number of rating of production of the one species growing in a number of individual places, all of one sitetype, have been made, the best observed production is considered to be the potential of that sitetype for producing that species.

As suggested by HILLS (1957) the production range, considered from both the quality and quantity viewpoints, may be divided into following potential production classes:

POTENTIAL PRODUCTION CLASSES

<u>Classes</u>	<u>Yield-Quality</u>
I	Very high (best observed within the site region)
II	High
III	Moderate (average for the site region)
IV	Low
V	Very low (poorest observed within the site region)

It is evident that a good deal of interpolation is required to get a full picture of the relative production of individual species within all the sitetypes. Comparisons of site requirements between local and exotic species will have to be made to assist in the classification of the production of the species which are not as yet grown in the area. However, this potential production classification will provide a useful basis until quantitative data from measurements and existing yield/volume tables become available in an interpretable form.

III: Use Capability Classification:

For a given site type, the varying intensity of management can vary the production of a particular crop. The production and the extent of management needed to produce a particular crop on a given site are determined by (i) the presence and extent of competing vegetation, and (ii) the natural, biological and anthropogenic disturbances, such as fire, grazing, erosion, windthrow or attack by wildlife, insects or diseases etc.

To grow a particular crop at a particular site, the silvi-cultural practices are aimed at manipulating the vegetation succession to achieve the desired crop. The manipulation required will depend not only upon the species to be grown, but also upon the undesired vegetation that is either present or may develop on the site after the cultural treatment has been given, and which may offer competition to the desired species. The nature and extent of vegetation competition determines the particular cultural treatments to be devised which is bound with economic implications. Thus it will lead to rate the identical site types with identical production classes into different use capability classes. Since the nature and extent of competition varies with the site types and the disturbances caused by natural or biotic factors, it is necessary to classify the vegetation competition on a comparative scale as under:

Competition potential classification

<u>Classes</u>	<u>Competition potential</u>
I	Very high
II	High
III	Moderate
IV	Low
V	Very low
VI	No competition (land devoid of vegetation, agricultural fallow lands, barren grounds etc.)

This competition potential will help the foresters in ascertaining what effort must be made to get a particular species grown on a particular site. This will also help in making comparisons between the suitability of different site types for the production of certain species.

The degree of effort expended upon a given site type to obtain a desired forest growth, will depend upon the competition potential of the site type, characteristics of the desired vegetation, nearness to the water resources, accessibility, grazing, fire and other hazards.

A given site type will require a particular degree of effort to

realize the potential production of a given species during the rotation period. The degrees can be defined in terms of operations or costs. Covering the range in the degree of efforts required to establish, maintain and harvest forest crops within each site region, a comparative scale of the degree of effort classes may be established as under:

Classification of degree of efforts needed

<u>Classes</u>	<u>Degree of efforts needed</u>
I	Very high
II	High
III	Moderate
IV	Low
V	Very low
VI	Almost no effort needed.

With lower degrees of effort, various degrees of realization of potential production may be achieved. Thus foresters have a number of alternatives for the management of an area with regard to the choice of species to be grown and the degree to which the potential to grow the species is developed. The choice of species, selection of areas and intensity of management will depend upon what provides the best ratio of cost to benefit, the further discussion of which is beyond the scope of this paper.

Regardless of the degree of effort needed, the production class indicates the ability of a particular site type to produce a crop of a given spp. Despite a high ability, if the degree of effort needed is very high, the suitability of the site may be low. Economically it will not be useful to raise the forests. It seems therefore necessary to integrate the site types, production classes and degree of effort classes to rate the lands into use capability classes.

The use capability can be rated for a particular species or in general for the production of a number of alternative species. The use capability ratings for a particular species may not necessarily be the same for all crops grown on the site type nor need they be the same for the same crop on different areas of same site type. Therefore it is better to employ a general

forest use capability rating, in which are integrated the individual evaluations of the potential production of a number of species and the appropriate degrees of efforts needed to realize these potentials (HILLS and PIERPOINT, 1960). This can frequently aid in determining the capability of land for growing a species about which little is known, e.g. an exotic tree species say Eucalyptus which may be used in afforestation/ reforestations. Within a site region, the following general use capability classes are proposed:

General Forest Use Capability Classification

<u>Classes</u>	<u>General Use Capability</u>
A	Distinguished/Remarkable/Outstanding
B	Very high
C	High
D	Average
E	Low
F	Very low
G	Non productive

To understand it in a better way, suppose a site type will produce very good stands (Productive class I) of each of 4 or 5 species (Pinus roxburghii, Acacia catechu, Terminalias and Anogeissus at lower reaches or Quercus incana at higher reaches) with the least effort, then, regardless of the production of other species within that site type, this site would be classed as 'A'. Other site types, having high or very high production classes for most of the species with low or moderate degrees of effort would be placed in 'B' or 'C' classes, while still others having low or very low production classes for most species, with varying degrees of efforts would have forest use capability rating 'E', 'F' or 'G'. The sites having moderate production classes (III) and require very high degree of effort to achieve high production, would be classed as 'D'.

After the whole process mentioned above is gone over, the suitable sites in Chil zones areas in order of preference may be delineated for raising the plantations. The best sites in respect of general use capability classes should be tackled first, followed

by the next class of descending order as shown in general forest use capability classification.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are thankful to Mr. Fida, a german scholarship holder from Peshawar University (Pakistan) for suggesting the suitable nomenclatures for the Site Regions of NWFP-Himalayas.

References:

1. BURGER, D. (1957): Identification of forest soils on aerial photographs. For. Chron. 33(1): 54-60.
2. CHAMPION, H.G. and SETH, S.K. (1964): A revised survey of the Forest types of India. F.R.I. Dehradun (India).
3. CHAMPION, H.G., SETH, S.K. and KHATTAK (1964): Forest types of Pakistan. F.R.I. Peshawar (Pakistan).
4. HILLS, G.A. (1957): Forest Site Evaluation. Mimeographed Report. Ontario Dept. of Lands and Forests, Toronto.
5. HILLS, G.A. and PIERPOINT, G. (1960): Forest Site Evaluation in Ontario. Res. Rep. No. 42, Ontario Department of Lands and Forests, Tech. Series.
6. PIERPOINT, G. (1964): Where are we in Soil-Site classification? pp. 33-42. In Application of Soils Information in Forestry. State Univ. College of For. at Syracuse Univ. and New York State College of Agriculture at Cornell Univ. Miscellaneous Publ.
7. MOHAN, N.P. (1933): Ecology of Pinus longifolia with particular reference to Kangra and Hoshiarpur forest divisions. Proc. Punjab For. Conf., 1933.
8. MOHAN, N.P. and PURI, G.S. (1956): Himalayan conifers. III-Succession. Ind. For. Rec. (N.S.) Silva. 10(2).

9. PURI, G.S. (1970): Indian Forest Ecology, Vol. I & II.
Oxford Book Company.
10. ROMESH CHANDRA (1952): Revised Working Plan for the forests
of the Kangra Forest Division. Punjab
Forest Department, India.
11. SHRIVASTAVA, M.B. and ULRICH, B. (1977): Characterization
of Forest Sites. (in Press). Göttinger
Bodenkundliche Berichte.

